Die Silikatschmelzen

(Dritte Mitteilung)

von

C. Doelter,
k. M. k. Akad.

(Mit 1 Tafel und 14 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1905.)

Ich lege heute das Resultat meiner im verflossenen Jahre fortgesetzten experimentellen Studien über Silikatschmelzen, bei welchen ich mich der Unterstützung der kaiserlichen Akademie zu erfreuen hatte, vor und füge einige theoretische Betrachtungen, welche sich auf die experimentell gewonnenen Resultate beziehen, hinzu. Seit der Vorlage meiner letzten Mitteilung am 7. Juli 1904 erschien ein bedeutungsvolles Werk von J. H. L. Vogt, welches viel Anregung bietet, das aber leider allzu sehr auf theoretischer Basis steht; meiner Ansicht kann aber theoretisch ohne ausgedehnte experimentelle Untersuchungen nicht weiter gearbeitet werden, denn ein einfaches Übertragen der Theorien der physikalischen Chemie ist bei den vielfach gearteten speziellen Verhältnissen der Silikatschmelzen nicht immer möglich; den Hauptvorteil der Anwendung der physikalischen Chemie sehe ich darin, daß sie uns die Richtung, nach welcher experimentell weiter gearbeitet werden soll, anzugeben hat. In dieser Hinsicht ist das Werk von H. W. Bakhuis-Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, II,[1] von großem Werte.

Vor allem müssen also die experimentellen Daten vermehrt werden.

Eine der wichtigsten Aufgaben ist für uns die Bestimmung der Schmelzpunkte, dann der Schmelz- oder Kristallisations-

[1] Braunschweig, F. Vieweg, 1904.

wärmen, des Dissoziationsgrades der Silikatschmelzen; leider bieten sich der Bestimmung der beiden letzteren Daten noch die größten Schwierigkeiten, so daß wir zuverlässiger Daten über die Dissoziation ganz entbehren und auch bezüglich der Schmelzwärmen der gesteinsbildenden Mineralien nur sehr approximative Werte besitzen. Auch bezüglich der Schmelzpunkte sind die Bestimmungen mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden, so daß verschiedene Beobachter zum Teil recht abweichende Daten erhielten.

In dieser Mitteilung werden behandelt: Schmelzpunkt und Viskosität, Kristallisationsvermögen der gesteinsbildenden Mineralien, die Ausscheidungsfolge und die eutektischen Mischungen sowie die Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Silikate.

I. Schmelzpunkt und Viskosität.

Die Schmelzpunkte, welche ich erhielt, sind etwas höher als die von Ralph Cusack[1] und Joly[2] mit dem Meldometer bestimmten Werte, aber meist viel niedriger als die von Brun[3] gefundenen, insbesondere ergeben sich für Leucit, Anorthit, Olivin, Orthoklas, Albit ganz bedeutende Unterschiede. Auf einige Fehlerquellen Brun's, insbesondere darauf, daß im Sauerstoffgebläse, welches sich viel schwerer regulieren läßt, eine konstante Temperatur sich nicht gut erhalten läßt, dann, daß er Kristalle von verschiedenen Größen nimmt statt Pulver, wodurch wegen der großen Schmelzwärme und geringen Wärmeleitungsfähigkeit[4] leicht zu hohe Werte sich ergeben müssen, habe ich schon früher[5] aufmerksam gemacht und brauche hier nicht darauf zurückzukommen. Inzwischen hat Brun[6] an einigen Mineralien seine Bestimmungen wiederholt, bei denen aber ähnliche Fehler unterlaufen, daneben haben aber Brun's Arbeiten interessante Resultate bezüglich der

1 On the melting points of minerals, 1886.

2 Congrès géolog. intern., Paris 1901, 697.

3 Arch. des sciences physiques et naturelles, Génève 1901.

4 Darauf hat auch J. H. L. Vogt aufmerksam gemacht.

5 Tschermak's Mineralog.-petrogr. Mitteilungen, 1903, Bd. 22.

6 Arch. des sciences physiques et naturelles, 1904.

Schmelzpunkte der Mineralgläser, dann der Umwandlungspunkte (points de destruction du réseau cristallin) und Erstarrungspunkte gebracht. Es war nun mein Bestreben, den Grund der Unterschiede zwischen meinen und Brun's Daten ausfindig zu machen, die ja nicht allein auf Beobachtungsfehlern beruhen können; denn auch zwischen den Angaben mehrerer Forscher treten Differenzen auf. Während die Angaben von J. H. L. Vogt, Joly, Cusack von den bei meinen Untersuchungen gefundenen nur wenig differieren, ergaben sich zwischen diesen Messungen und jenen von Brun, neuerdings auch von A. Day und Allen für die Plagioklase ganz beträchtliche Unterschiede, die doch einen gewissen prinzipiellen Gegensatz bedeuten.

Die Differenzen dürften sich aber zum Teil erklären durch die verschiedene Auffassung dessen, was man Schmelzpunkt nennt, d. h. durch die vielleicht unrichtige Auslegung dessen, was man darunter zu verstehen hat. Ich definiere den Schmelzpunkt als den Schnittpunkt der Tensionskurven der festen und der flüssigen Phase. Im Schmelzpunkt sind flüssige Phase und feste Phase gleichzeitig vorhanden. Die Schwierigkeit der Schmelzpunktsbestimmung besteht nun darin, daß es bei vielen Silikaten ein Intervall gibt, bei welchem beide Phasen gleichzeitig vorhanden sind, und dies ist namentlich für die Alumosilikate Nephelin, Anorthit, Plagioklas, Leucit, Albit der Fall, wo dieses Intervall 30 bis 90° ausmacht, während bei Augiten, Hornblenden dieses Intervall sehr klein ist. Daher haben diejenigen Forscher, welche, wie Brun, nur den Flüssigkeitspunkt bestimmen, bei den erstgenannten Mineralien viel höhere Werte erhalten, denn diese Körper werden ihre Viskosität nur bei Temperaturen verlieren, welche manchmal 80 bis 150° über dem soeben definierten Schmelzpunkt liegen.

Bei der anderen Kategorie, zu welcher mehr die basischen Mineralien gehören, sind dagegen diese Unterschiede nur gering und für diese haben sich auch nur geringe Schmelzpunktsdifferenzen ergeben. In theoretischer Hinsicht sind aber für uns, namentlich für die Berechnungen die Erstarrungspunkte wichtig und diese fallen nun ungefähr mit dem Umwandlungspunkt der festen Phase in die amorphe Phase zusammen, wie jetzt auch aus den Arbeiten von Brun hervor-

geht; sie werden oft noch tiefer liegen, aber hier wegen der unvermeidlichen Unterkühlung geschmolzener Silikate. Zu beachten ist also, daß der Übergang in die flüssige isotrope Phase bei noch sehr großer Viskosität vor sich gehen kann.

Übrigens hat schon Brun den Schmelzpunkt von dem point de destruction du réseau unterschieden und letzterer Punkt scheint zum Teil mit demjenigen zusammenzufallen, welchen ich als Schmelzpunkt (siehe oben) definiere; allerdings kommt bei Brun in einzelnen Fällen noch die polymorphe Umwandlung in Betracht. Außerdem herrscht in Bezug auf manche Mineralien zwischen ihm und mir eine Meinungsverschiedenheit, indem er in manchen Fällen, so bei Orthoklas, Albit, Labrador und anderen, den Punkt des Flüssigwerdens mit seinem »point de destruction du réseau cristallin« identifiziert. In einer zweiten Mitteilung hat Brun[1] nach einer indirekten Methode die Schmelzpunkte bestimmt, indem er von der spezifischen Wärme des Platins ausgeht.

Wenn man in den Kalorimeter einen Komplex aus Platin und einem Mineral, welches zu einem Schmelzpunkt T_f erhitzt ist, einlegt, so werden die Kalorien durch die Gleichungen

$$Q_1 = M_1 c'(T_f - \Theta_1) + Pt_1 c(T_f - \Theta_1)$$
$$Q_2 = M_2 c'(T_f - \Theta_1) + Pt_2 c(T_f - \Theta_1)$$

gegeben, worin $M_1, M_2 \ldots$ die Gewichtsmengen des Minerals, c' seine spezifische Wärme bei der betreffenden Temperatur, $Pt_1, Pt_2 \ldots$ die Gewichtsmengen des Platins und c dessen spezifische Wärme bei der Temperatur T_f, Θ_1, Θ_2, Θ_3 die Endtemperaturen im Kalorimeter sind, wenn $M_1 = M_2$, so kann man durch Subtraktion den Überschuß der Kalorien, welche das Platin allein verursacht, erhalten und daraus T_f berechnen. Die experimentelle Bestimmung geschah dadurch, daß auf dem Kristall ein Platinstab vertikal aufgestellt wird, welcher beim Schmelzen in diesen eindringt; auf diese Weise erhält man Q_1; beim zweiten Versuch wird Q_2 auf ähnliche Weise bestimmt, wenn eine Platinmasse von 105 *g* in den Kristall eindringt, und dann wurde das Ganze in den Kalorimeter geworfen.

---

[1] Arch. des sciences physiques et naturelles. Génève 1904.

Bei dieser Methode wird aber wieder ganz wie bei der ersten nur der Verflüssigungspunkt und nicht der Umwandlungspunkt der kristallisierten Phase in die amorphe bestimmt, doch hat Brun auch andere Punkte, den Erstarrungspunkt, den Schmelzpunkt des Glases, bestimmt. Wie wir sehen werden, stimmen seine Schmelzpunkte zumeist auch mit meinen Punkten des Flüssigwerdens überein und somit würde, abgesehen von Differenzen, die sich aus der Verschiedenheit der Methoden erklären, keine sehr bedeutende Meinungsverschiedenheit zwischen ihm und mir herrschen. Für Leucit, der nach ihm zwischen 1410 und 1560° sich umwandelt, respektive flüssig wird, fand ich den Umwandlungspunkt zwischen 1320 und 1350°, weil ich eben Pulver und nicht größere Kristalle anwende.[1] Der Flüssigkeitspunkt liegt über 1400°.

Für Anorthit findet er 1490°, welche Zahl mir allerdings zu hoch erscheint, obgleich A. Day und Allen für künstlichen Anorthit ähnliches erhielten; ich kann nur sagen, daß ich natürlichen Anorthit im Fourquignon-Ofen, dessen Temperatur nicht über 1400° betrug, in einem Porzellantiegel wiederholt schmolz, ebenso Olivin und Leucit im Platintiegel zum Schmelzen brachte; ich wende aber nicht Kristalle an und darin dürfte die Differenz vielleicht liegen, abgesehen davon, daß bei so hohen Temperaturen namentlich die kalorimetrische Methode und die Bestimmung der spezifischen Wärme doch keine genaue sein dürfte. Aber im ganzen und großen widersprechen sich unsere Resultate nicht unbedingt, wenn man den oben erwähnten Vorbehalt macht.

Hier wäre noch eine Bemerkung zu machen bezüglich der Reinheit des angewandten Minerals. Die meisten Beobachter wenden mit Recht Mineralien an, welche aber bekanntlich niemals ganz rein sind. Nur Diopsid, Albit, Adular sind etwa

[1] Zum Vergleiche habe ich auch Versuche mit kleineren und größeren Kristallen gemacht, wobei sich größere Unterschiede bezüglich des Verflüssigungspunktes ergaben. Bei Orthoklas ergab sich der Flüssigkeitspunkt zwischen 1280—1370°, bei Anorthit 1360—1440°, bei einem Augit 1180—1225°, und zwar bei Kristallen derselben Stufe. Ich wiederhole, daß Schmelzpunktsbestimmungen mit Kristallen keinen Wert haben, man muß Pulver anwenden.

ganz rein zu erhalten, die anderen enthalten Beimengungen, insbesondere sind Leucit, Labradorit, Anorthit nie ganz rein zu erhalten. Nun wissen wir (siehe Silikatschmelzen, I, 31), daß die Beimengungen den Schmelzpunkt erniedrigen oder aber, wenn ein sehr schwer schmelzbares Mineral beigegeben wird, auch erhöhen können, wenn es sich wie hier um kristallisierte Gemenge handelt. Im vorliegenden Falle handelt es sich aber meist um eisenhaltige Beimengungen, welche den Schmelzpunkt erniedrigen. Bei Leucit und Anorthit kann wegen der Schmelzpunktsdifferenz mit eisenhaltigen Silikaten, die 200° betragen kann, auch eine kleine Beimengung beider Fehler von 20 bis 80° oder mehr möglich machen und dies ist zu berücksichtigen; da wir aber in der Natur in Gesteinen niemals reine Mineralien haben, so ist es für uns viel wichtiger, die wirklichen Schmelzpunkte zu erfahren als die theoretischen.

Die Viskositätskurven.

Es ist von Wichtigkeit, die Viskosität der wichtigeren Silikate genauer zu bestimmen, weil dies mit den Schmelzpunkten zusammenhängt. Manche Silikate wandeln sich, wie wir sehen werden, in die amorphe Phase um, ohne stärker flüssig zu werden. Die Umwandlung der kristallinischen Phase in die amorphe geht wegen der großen Schmelzwärme bei Silikaten im viskosen Zustande vor sich und erst bei weiterer Wärmezufuhr geht das viskose Silikat in ein wirklich flüssiges über. Hiebei ergeben sich nun sehr große Differenzen zwischen den einfacheren Silikaten Diopsid, Olivin, Augit und den komplexeren Alumosilikaten Orthoklas, Albit, Anorthit, Leucit.

Ich habe die Viskosität durch die Tiefe, in welche ein 165 *g* schwerer Platinstift in die Schmelze eindringt, verglichen, es wäre also ein ähnliches Verfahren wie das von Brun angewandte. Bei verschiedenen Temperaturen dringt nun der Stift verschieden tief ein je nach der Viskosität und durch Messung des Eindringens läßt sich, allerdings nur ganz angenähert, die Viskositätskurve bestimmen. Die Möglichkeit, einen Stoff in dünne Fäden auszuziehen, hängt aber, wie Tammann[1] bemerkt, nicht nur von der Viskositätskurve,

[1] Zeitschr. für Elektrochemie, 1904, Nr. 36.

sondern auch von der Zahl der Kristallisationszentren in der Zeiteinheit ab. Manche Stoffe lassen sich trotz großer Viskosität nicht zu dünnen Fäden ausziehen, weil sich sofort Kriställchen bilden, z. B. magnetithaltige Silikate.

Bei der graphischen Darstellung der Viskositätsänderung bezeichnen die Abszissen die Temperaturgrade, die Ordinaten die Tiefe, in welche der erwähnte Platin-

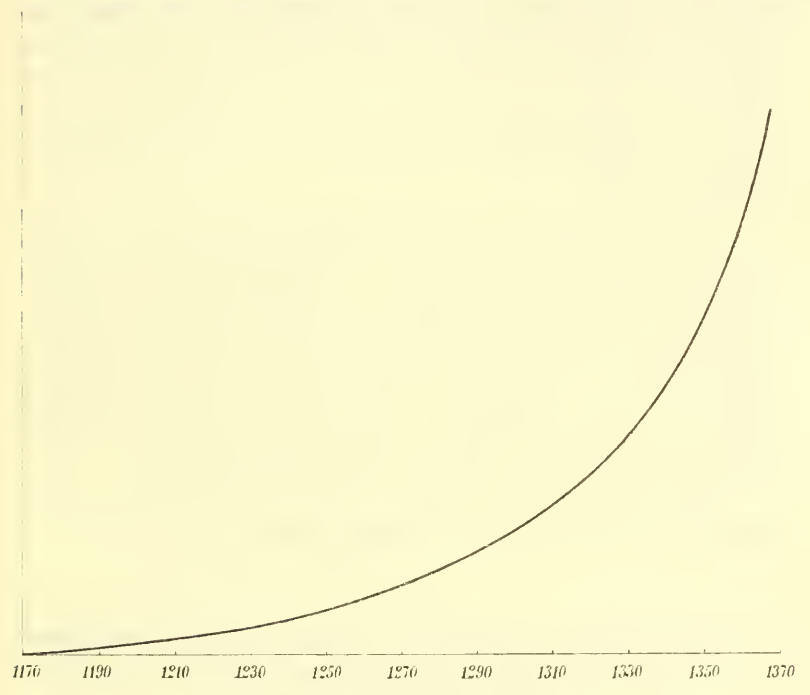


Fig. 1. Viskositätskurve des Orthoklas.

stab in die Schmelze eindringt, wobei die erhaltenen Längen der Deutlichkeit halber in der Zeichnung um das Zwanzigfache vergrößert wurden. Aus den Ordinaten ergibt sich der mit der Temperatur zunehmende Flüssigkeitsgrad. In den ersten Teilen der Kurven sind die Ordinaten nicht bestimmbar und durch Extrapolation erhalten.

1. Orthoklas.

Orthoklas ist ein gutes Beispiel für den oben ausgesprochenen Satz, daß Schmelzpunkt im Sinne des Punktes,

bei welchem die kristallisierte Phase in die amorphe übergeht, nicht mit dem Punkte der Verflüssigung zusammenfällt. Die Zahlen für den Beginn des Schmelzens schwanken zwischen 1180 und 1195° für T_1, sind für den Übergangs-, respektive Umwandlungspunkt zwischen 1205 und 1225°, also im Durchschnitt 1215°. Diese Zahlen kann ich neuerdings für Orthoklas von Norwegen bestätigen. Schon bei zirka 1175° ist das Pulver zu einer festen Masse zusammengebacken, was zeigt, daß bereits die Splitterchen einen kleinen Anfang von Anschmelzen zeigen, bei 1195° ist etwas der Substanz schon glasig, bei 1225° ist alles glasig und daher liegt der Umwandlungspunkt also unter diesem Werte und dürfte mit 1210 bis 1220° anzunehmen sein.[1]

Bei 1220° ist jedoch die Orthoklasschmelze noch völlig hart, der Platinstab zeigt noch keinen Eindruck; erst bei 1255° wird ein merkliches Eindringen von $^1/_4$ *mm* bemerkt. Bei 1300° ist schon Weichheit vorhanden, bei 1320° dringt der Stab über 1 *mm* tief ein, bei 1360° 3·5 *mm* tief und bei weiterer Temperaturerhöhung ist der Orthoklas ganz flüssig. Die Verflüssigung geht aber ganz allmählich vor sich und zeigt keinen ausgezeichneten Punkt, die Kurve hat keinen Knickpunkt.

Brun hatte für Orthoklas von Viesch 1300°, für solchen vom Col du Géant 1270° als Flüssigkeitspunkt erhalten.

2. Albit.

Es wurde sowohl Albit von Pfitsch als auch eine künstliche Mischung verwendet. Bei den Schmelzpunktsbestimmungen hatte ich[2] für T_1 1120 bis 1140°, für T_2 1150 bis 1170° gefunden. Als Mittel hatte ich 1160° erhalten und die neuen Messungen ergaben für T_2 wiederum 1160 bis 1165°. Die Viskositätskurve geht von 1140° zirka aus, denn es tritt Zusammenbacken schon bei diesen Temperaturen ein, so daß man schon bei diesem Temperaturpunkt annehmen muß, daß die Mineralsplitter eine Spur von Schmelzung zeigen, doch ist bei der Temperatur von 1150° fast noch der ganze Albit

[1] Silikatschmelzen, I., 208.

[2] Tschermak's Mineralog.-petrogr. Mitteilungen, 1903, Bd. 22.

kristallisiert, bei 1170° ist jedoch schon alles in die amorphe Phase übergeführt. Bei 1160° sinkt der Platinstab nur in Spuren ein, bei 1180° sinkt der Stab $^1/_4$ *mm* ein, bei 1210° $1^1/_2$ *mm*, bei 1215° $2^1/_2$ *mm*, bei 1225° ist alles flüssig.

Albit wird also bei zirka 1220 bis 1225° flüssig. Es erklärt sich also der höhere Schmelzpunkt, den andere Beobachter erhielten, dadurch, daß der Albit schon bei 1165° amorph wird, aber erst bei der höheren Temperatur von 1200 bis 1220°

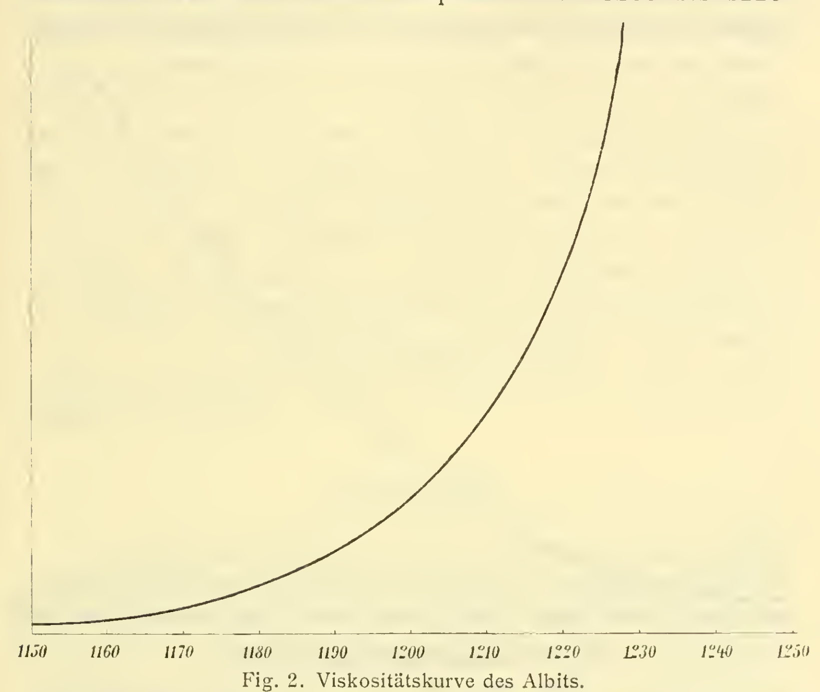


Fig. 2. Viskositätskurve des Albits.

einigermaßen flüssig wird. Flüssigkeitspunkt und Umwandlungspunkt stimmen nicht überein, ebensowenig wie bei Orthoklas. Die Viskositätskurve ist kontinuierlich ohne Knick.

3. Labradorit.

Für den nicht ganz reinen Labradorit von Kiew erhielt ich[1] T_1 1160 bis 1170°, T_2 1190 bis 1210°. Als genaue Zahl habe

[1] Tschermak's Mineralog.-petrogr. Mitteilungen, l. c., p. 315. Bei Labradorit von Szuligata stehen dort durch Druckfehler die Werte von 1040°, 1070°, 1090° statt: 1140°, 1170°, 1190°, was hiemit berichtigt wird.

ich in »Silikatschmelzen, I. Mitteilung« den Wert von 1210° angegeben, den ich auch hier wieder bestätigen kann. Natürlich handelt es sich theoretisch bei einem isomorphen Mischkristall nur um ein Schmelzpunktsintervall, das aber hier recht klein zu sein scheint, vielleicht bei 1205 bis 1225° und schwer bestimmbar ist.

Die Viskositätskurve. Schon bei 1180° tritt eine kleine Veränderung ein; es wäre dies der von mir hervorgehobene Punkt T_1, bei 1190° ist aber immer noch alles fest, wie auch

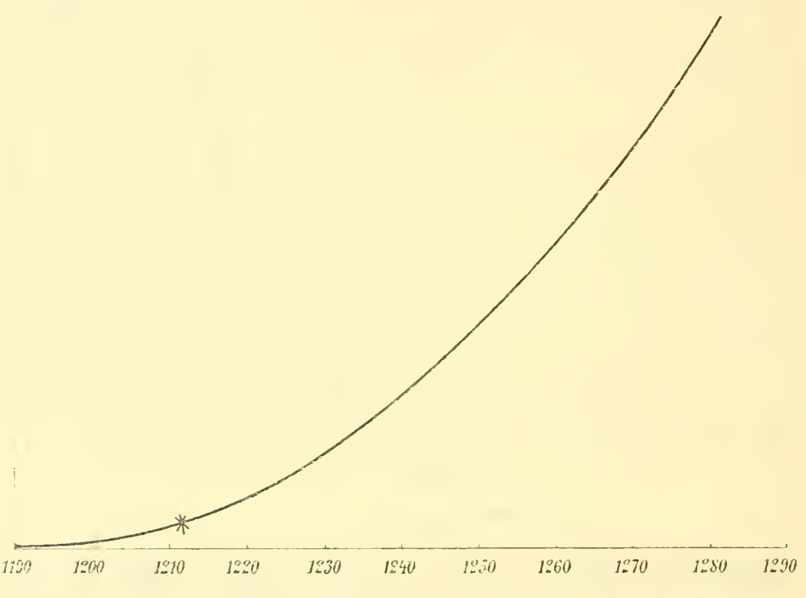


Fig. 3. Viskositätskurve des Labradorits.

bei 1200°, erst bei 1220° sinkt der Stab $^1/_4$ *mm* ein, bei 1240° $^1/_2$ *mm* und bei 1260° 2 *mm*, bei 1280° $3^1/_2$ *mm*. Bei 1320° war alles flüssig.

Demnach vollzieht sich der Prozeß des Flüssigwerdens allmählich zwischen 1220 und 1300°, während die Umwandlung sich noch im nahezu festen vollzieht. Brun hatte 1370° erhalten, was also auch für den Verflüssigungspunkt zu hoch ist (um ungefähr 50°).

A. Day und Allen fanden für Labrador, den sie künstlich hergestellt hatten, also für einen Plagioklas von der Mischung

Ab_1An_2, den Schmelzpunkt von 1463°. Brun, welcher den Punkt des Flüssigwerdens bestimmt, fand 1370°, Joly 1225°, Cusack 1225°.

Meine Bestimmungen nähern sich letzteren,[1] indem ich 1210° für den Schmelzpunkt fand, 1205 bis 1220° Intervall (frühere Bestimmungen waren etwas zu nieder ausgefallen, 1190 bis 1210°). Der Punkt des Flüssigwerdens von 1463° ist mir daher ganz unbegreiflich, da ich Labradorit sehr oft und leicht im Porzellantiegel zum Schmelzen im Fourquignonofen brachte. Allerdings ist der natürliche Labradorit etwas eisenhaltig, aber die dadurch verursachte Erhöhung kann unmöglich ein so bedeutender sein, obgleich ich zugebe, daß sie um 30 bis 60° höher sein könnte bei ganz reiner Substanz aus einer künstlich erzeugten Masse. Zu beachten ist, daß ich zwischen Anorthit und Albit einen Unterschied von 100 bis 130° finde, Brun dagegen zirka 300°. Zwischen Labradorit und Albit findet letzterer zirka 120°, ich nur 60°, nach Allen und Day wäre der Unterschied gar über 200°. Es ist meine Absicht, hier noch die Erstarrungspunkte unter gleichen Bedingungen zu messen.

4. Eläolith.

Versuche mit Eläolith von Miasc ergaben, daß bei 1180° das Mineralpulver zu einer harten Masse zusammengebacken ist und daß bei 1220°, ohne daß die Masse merklich weich geworden war, das Kristallpulver zu einem Glas zusammengeschmolzen war. Wir haben also hier einen ähnlichen Fall wie bei Albit, wo auch die Umwandlung in die amorphe Phase vor sich geht, ohne daß das Mineral weich wird; erst bei 1230° dringt der Stift zirka $^1/_4$ *mm* in die Schmelze und bei 1270° 1·25 *mm* weit, bei 1280 bis 1300° ist die Viskosität schon sehr gering und der Stift dringt über 2 *mm* ein, bei 1330° ist Flüssigkeit zu beobachten.

Während also der Schmelzpunkt zirka 1180—1200° ist, tritt Weichwerden erst bei 1370° ein.

---

[1] Silikatschmelzen, I., p. 215.

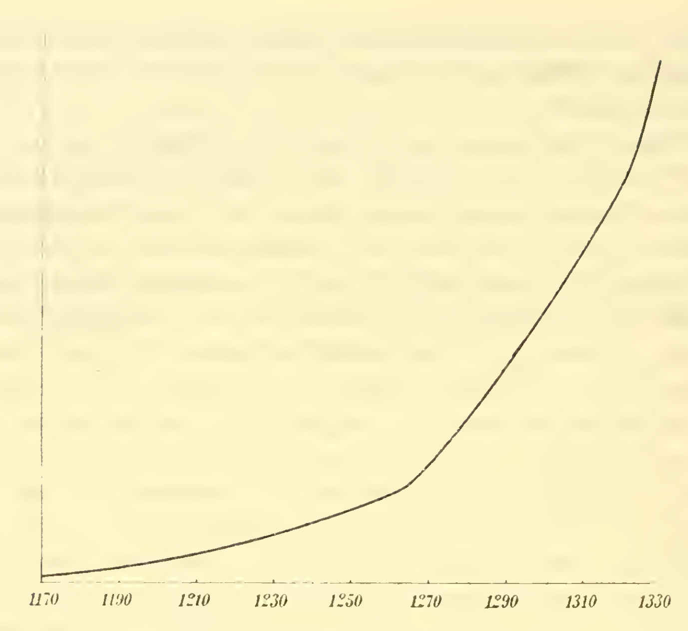


Fig. 4. Viskositätskurve des Eläoliths.

5. Anorthit.

Brun fand neuerdings, daß japanischer Anorthit bei 1490° schmilzt, während synthetisch hergestellter sogar erst bei 1544° flüssig wird. Der erstgenannte Anorthit enthält aber Olivin, welcher den Schmelzpunkt erhöht. A. Day und Allen fanden für synthetisch dargestellten noch viel höhere Werte. Ich konnte Anorthitpulver, das allerdings nicht ganz rein war, bei 1350 bis 1390° im Porzellantiegel, weit unter dem Nickelschmelzpunkt, verflüssigen und bei Bestimmung des Umwandlungspunktes erhielt ich 1230 bis 1290°, also viel weniger als jener Forscher, der allerdings nicht diesen, sondern den Punkt der Verflüssigung bestimmte; aber ich erachte auch diesen Punkt als zu hoch, denn bei 1400° war natürlicher Anorthit schon stark viskos. Für die Berechnungen als Erstarrungspunkt, d. h. als Umwandlungspunkt, dürften die früheren Werte 1250 bis 1290° die richtigen sein. Da ich meine Versuche bezüglich Viskosität nicht über 1400° ausdehnen kann, so ist die hier gegebene Viskositätskurve unter Beiziehung der Daten von Brun und

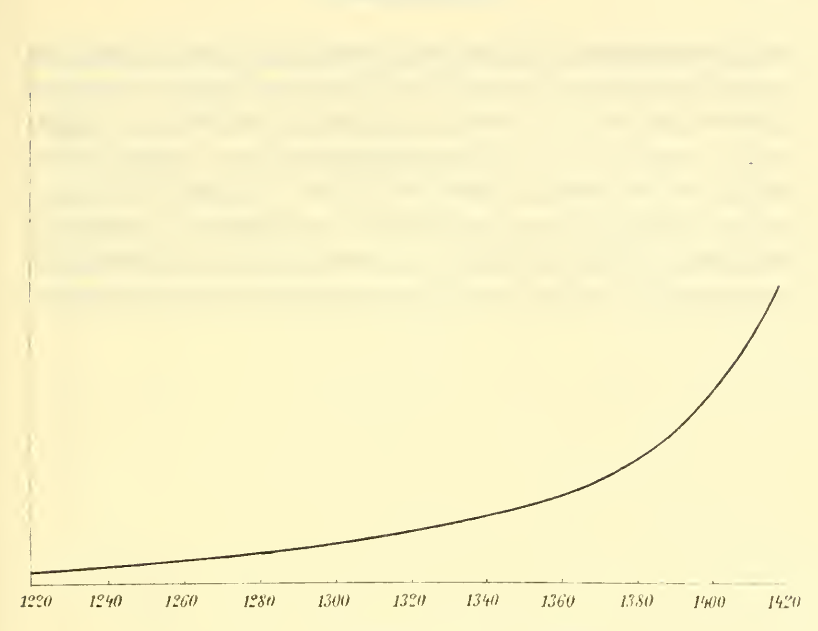


Fig. 5. Viskositätskurve des Anorthits.

Kombination mit den meinen gezeichnet worden, sie ist also ganz approximativ von 1350° an.[1]

6. Leucit.

Der Leucit ist jedenfalls eines von denjenigen Silikaten, die erst lange nach der Umwandlung in die amorphe Phase flüssig werden. Den Umwandlungspunkt bestimmte ich bei Leucit vom Vesuv seinerzeit mit 1320 bis 1330°.[2] Bei 1270° ist das Pulver schon zusammengebacken und bei 1285 bis 1295° dürfte Beginn des Schmelzens T_1 eintreten, hier ist aber nur wenig von der amorphen Phase vorhanden. Bei 1330 bis 1345° ist aber das Ganze amorph geworden, so daß der Umwandlungspunkt wohl zwischen 1320 und 1350° gelegen sein wird. Meine frühere Zahl von 1310 bis 1330° dürfte als

[1] Welche Werte allerdings für chemisch reinen Anorthit um 30 bis 80° zu erhöhen wären.

[2] Tschermak's Mineralog.-petrogr. Mitteilungen, 1903, Bd. 22. Ganz reiner Leucit dürfte bis 60° höheren Schmelzpunkt haben.

der Schmelzpunkt (in meinem Sinne) gedeutet werden und daran, abgesehen davon, daß man bei jedem Versuche Differenzen von 20° erhalten kann, nicht viel zu ändern sein, nämlich als Umwandlungspunkt der kristallisierten Phase in die amorphe. Aber bei dieser Temperatur ist Leucit nicht flüssig. Wenn also Brun die Kristalle untersucht und zirka 1500° für den in meinem Sinne »technischen Schmelzpunkt« findet, so ist dies begreiflich und der Unterschied

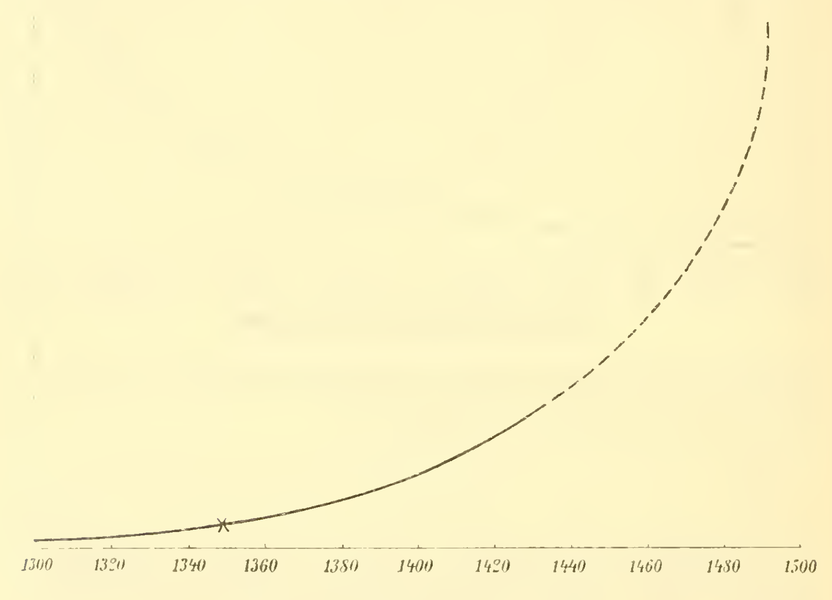


Fig. 6. Viskositätskurve des Leucits.

liegt offenbar nur in der verschiedenen Auslegung dessen, was Schmelzpunkt zu nennen ist.

Denn sogar bei 1380° konstatierte ich, daß der Leucit zwar vollkommen glasig, aber noch nicht ganz flüssig war und der Flüssigkeitspunkt träte nach Brun erst bei 1500° ein. Mir war es leider nicht möglich, die Viskosität über 1400° zu verfolgen. Ich habe daher die Kurve auf der beiliegenden Zeichnung nur bis zirka 1400° gezeichnet, die übrige unter Benützung der Daten von A. Brun. Diese Kurve kann daher keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Was aber den Umwandlungspunkt anbelangt, so dürfte er bei natürlichem

Leucit bei 1320 bis 1330° liegen; dieser ist aber, wie bekannt, nicht rein und chemisch reines Leucitsilikat kann daher leicht um 30 bis 60° höher schmelzen.

7. Diopsid.

Verwendet wurde ein hellgrüner Diopsid von Ala mit 2·91 FeO, welcher nach meiner Analyse aus 90% Diopsid-

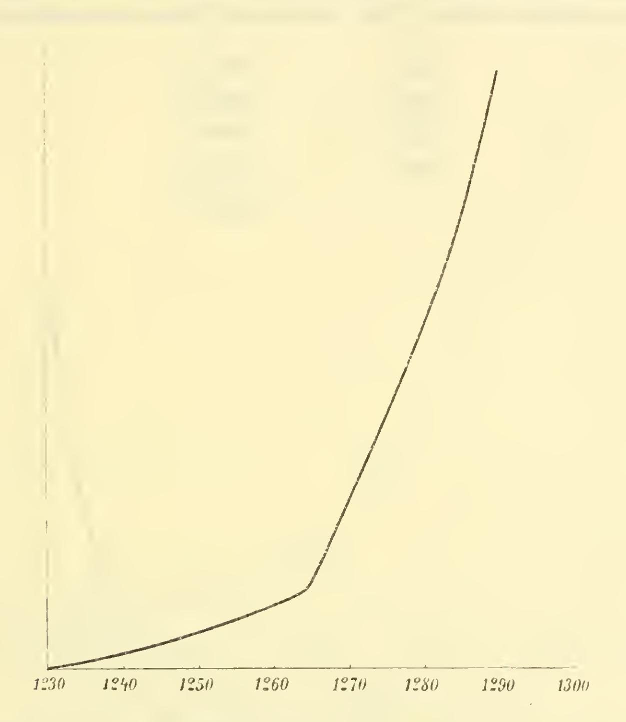


Fig. 7. Viskositätskurve des Diopsids.

silikat und 10% Eisenkalksilikat $CaFeSi_2O_6$ besteht.

In Übereinstimmung mit früheren Bestimmungen fand ich den Umwandlungspunkt zwischen 1255 und 1265° gelegen, während bereits bei 1240° der Anfang des Schmelzens eintrat. Bei 1250° ist die Schmelze ganz hart, bei 1270° dringt die Spitze über 1 *mm* ein, bei 1280° bereits 3 *mm*. Wir sehen, daß bei dem Umwandlungspunkt auch schon die Kurve einen scharfen Knickpunkt hat.

8. Hedenbergit.

Zur Anwendung gelangte ein faseriger grüner Hedenbergit von Elba mit nur 25·32 FeO, dessen Zusammensetzung Herr Tedeschi bestimmte. Die Farbe des in langen faserigen Stengeln vorkommenden Minerals ist dunkelgrün, außen ist es oft etwas zersetzt und schmutzigbraun; diese Teile waren jedoch entfernt worden. Die chemische Zusammensetzung ist:

SiO_2	49·53
FeO........	25·32
CaO	23·67
MgO	2·75
	101·27

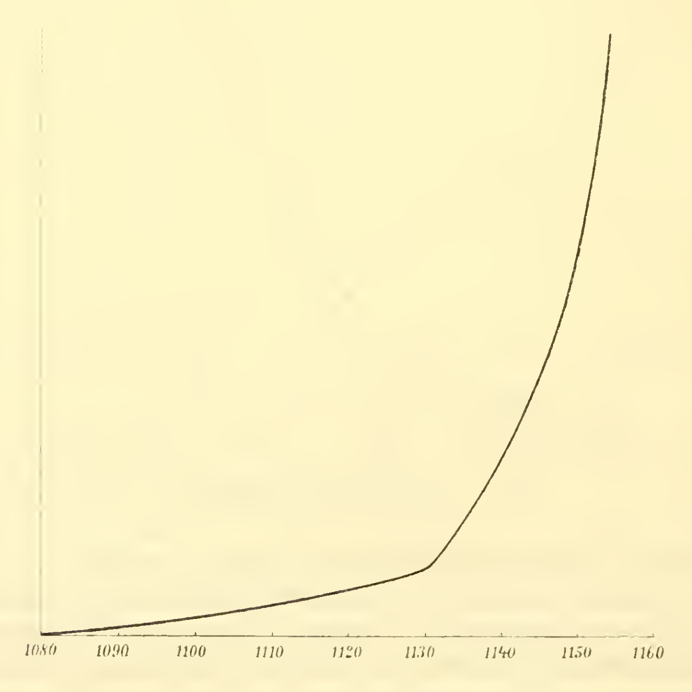


Fig. 8. Viskositätskurve des Hedenbergits.

Der Schmelzpunkt ist 1110 bis 1120°. Verflüssigung tritt ziemlich plötzlich bei 1130° ein, doch war es schon vorher

etwas weich. Umwandlungspunkt und Verflüssigungspunkt fallen also hier zusammen.

9. Grüner Augit von Arendal.

Für diesen hatte ich gefunden für T_2 1170°. Eine neuere Bestimmung ergab für T_2 1180 bis 1190°, also nur wenig verschieden.[1]



Fig. 9. Viskositätskurve des Augits von Arendal.

Der Punkt der Verflüssigung fällt hier wieder nahezu mit dem Schmelzpunkt zusammen und oberhalb desselben zeigt die Viskositätskurve einen scharfen Knick, wie Fig. 7 zeigt. Bei 1220° dringt der Stab 2 *mm* ein, bei 1230° 3 *mm*.

10. Augit von den Monti Rossi (Ätna).

Für diesen hatte ich früher den Umwandlungspunkt bei 1185 bis 1200° gefunden.

[1] Die Analyse siehe in meiner Arbeit in Tschermak's Mineralog.-petrogr. Mitteilungen, 1903, Bd. 22.

Der Punkt T_1 dürfte bei 1160° liegen. Bei 1200° ist alles amorph und hier ist schon merkliche Viskositätsverminderung eingetreten; der Stift beginnt einzusinken. 20° höher sinkt er ganz ein. Wir haben also hier zwischen dem Punkte der Verflüssigung

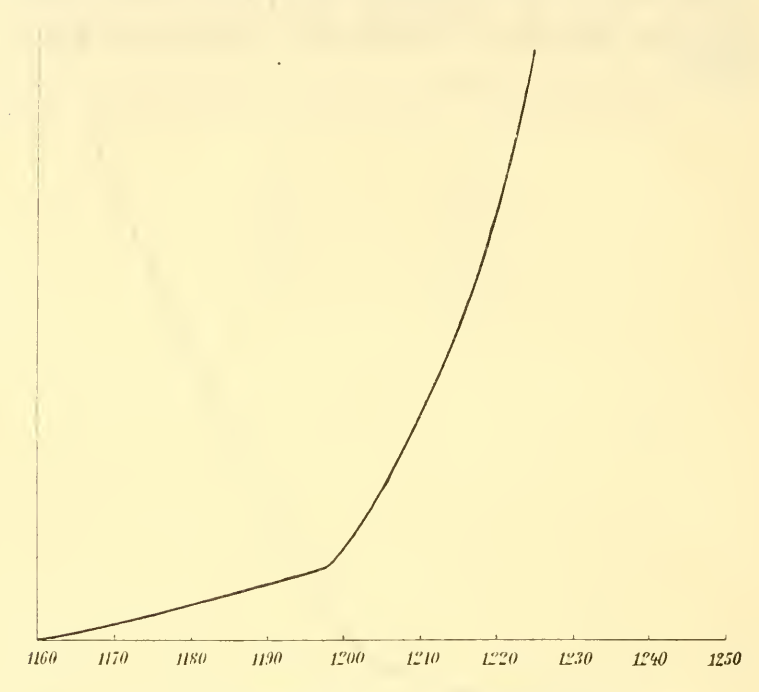


Fig. 10. Viskositätskurve des Augites von Arendal.

und dem Umwandlungspunkt nur eine Differenz von 10 bis 15°. Daher ist auch der Schmelzpunkt, den Brun erhielt, von dem meinigen nur wenig verschieden. Beim Umwandlungspunkt macht die Viskositätskurve einen scharfen Knick.

11. Akmit von Eger (Norwegen).

Bei 930° findet Frittung statt, bei 940 bis 945° kann man den Beginn des Schmelzens beobachten, zwischen 960 und 970° liegt der Umwandlungspunkt in die amorphe Phase; der Platinstab sinkt 1 *mm* zirka ein, bei weiterer Temperatursteigerung wird alles flüssig. Ungefähr um 980° herum und bis

990° sinkt der Stab bis zum Boden ein, die Kurve wird dort vertikal. Wir sehen also, daß der Umwandlungspunkt und der

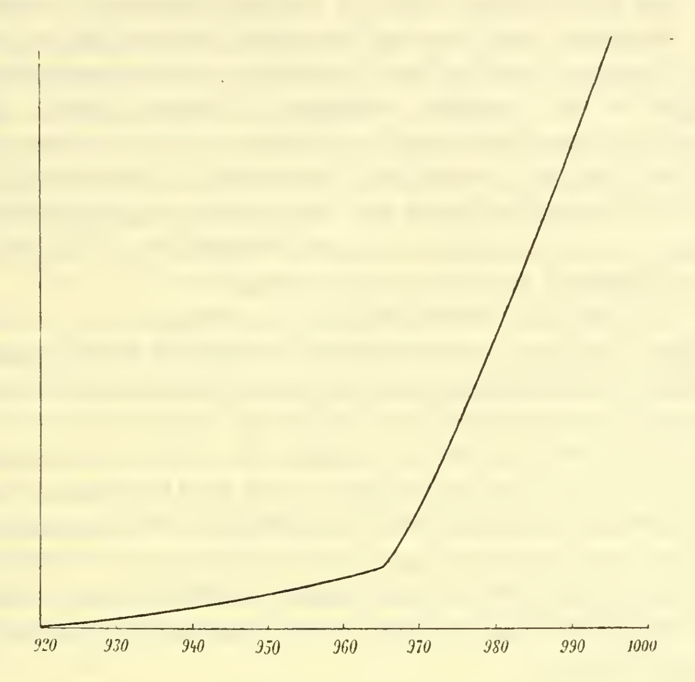


Fig. 11. Viskositätskurve des Akmits.

Verflüssigungspunkt hier fast zusammenfallen und daß beim Umwandlungspunkt von zirka 965° die Kurve einen scharfen Knick zeigt.

Schlüsse aus den Viskositätskurven.

Aus den Kurven geht hervor, daß Schmelzpunkt, in dem Sinne des Umwandlungspunktes der kristallisierten in die isotrope Phase definiert, nicht unbedingt mit dem Verflüssigungspunkt zusammenfällt, was ich bereits im Jahre 1901 behauptet hatte. Letzterer kann um 100° oder mehr über dem Umwandlungspunkt liegen. Der Verflüssigungspunkt ist aber kein für ein Gleichgewichtsverhältnis ausgezeichneter Punkt und ist überhaupt in vielen Fällen nicht ein plötzliches Flüssigwerden

zu beobachten, sondern eine allmähliche Abnahme der inneren Reibung.

Die Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten, welche ich bestimmte, und jenen von Brun und anderen erklären sich also dadurch, daß ich die Umwandlung der kristallisierten Phase in die amorphe bestimme, während andere den Flüssigkeitspunkt, den »technischen Schmelzpunkt« bestimmen. Die Umwandlung der kristallisierten Phase in die amorphe kann aber vor sich gehen, ohne daß die innere Reibung sehr klein wird, d. h. also, sie kann bei großer Viskosität vor sich gehen; Dünnflüssigkeit ist dazu nicht notwendig.

Der Vorgang beim Schmelzen von Silikaten ist ein derartiger, daß man in vielen Fällen, namentlich bei den komplexeren Alumosilikaten, keine plötzliche Änderung der inneren Reibung hat, daher keinen Punkt, in dem sich die Viskosität plötzlich ändert, sondern ein mehr geradliniges Kurvenstück; ebenso erfolgte auch die Umwandlung der festen Phase in die amorphe nicht plötzlich. Die Umwandlung in die amorphe Phase kann aber bei sehr großer Viskosität erfolgen, ohne daß man sagen könnte, der Körper wäre flüssig.

Vergleicht man die Kurven der Viskosität für die untersuchten Körper:

Magnetit, Olivin, Augit, Hedenbergit, Akmit, Diopsid einerseits,

Labradorit, Anorthit, Albit, Leucit, Eläolith, Orthoklas andrerseits,

so findet man, daß bei den ersten die Kurve der Viskosität einen Knickpunkt hat in der Nähe des Umwandlungspunktes der festen Phase in die kristallisierte, und zwar wenig über diesem, daher stimmen verschiedene Schmelzpunktsbestimmungen auch ziemlich gut überein, wie die von Joly, Cusack, Brun und mir (bei Olivin wechselt der Schmelzpunkt seht stark mit dem Eisengehalt).

Bei dieser ersten Klasse von Körpern fallen Umwandlungspunkt und Verflüssigungspunkt nahezu zusammen. Diese haben auch für das Umwandlungs- oder Schmelzpunktsintervall nur eine kleine Ausdehnung 20 bis 30°.

Die zweite Klasse von Körpern hat wohl ein größeres Intervall 30 bis 70°, da die Umwandlung der festen in die isotrope Phase sich langsam vollzieht, wahrscheinlich infolge der großen inneren Reibung. W. Meyerhoffer hat die Ansicht ausgesprochen, daß bei Verbindungen mit großem Intervall möglicherweise Doppelsalze vorliegen, und tatsächlich zeigen auch die komplexeren Alumosilikate sonst größere Schmelzintervalle, aber auch der Quarz zeigt sehr großes Schmelzintervall und Diopsid, der doch als Doppelsalz zu beachten wäre, ein kleines.

Von Wichtigkeit wäre aber auch die Viskosität bei sinkender Temperatur zu beobachten; es frägt sich nun, ob die Viskosität beim Schmelzpunkt schon sehr groß ist, denn in diesem Falle werden sich keine Kristalle bilden, da dann, selbst wenn sich noch Kristallisationszentren bilden, die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr klein ist, bei Albit, Orthoklas, Leucit ist dies der Fall und deshalb werden diese Stoffe glasig verbleiben.[1] Vergleicht man die Viskositätskurve mit der Kristallisationsgeschwindigkeit, so findet man in manchen Fällen, daß die Stoffe, deren Viskositätskurven beim Schmelzpunkt einen Knickpunkt haben, große Kristallisationsgeschwindigkeit haben.

Leider ist die Bestimmung der Viskosität der erstarrenden Schmelze wegen kleinerer Differenzen noch schwieriger auszuführen, nämlich gerade in der Nähe des Schmelzpunktes, wo sie am wichtigsten ist.

Bei Plagioklasen ist der Unterschied zwischen dem Umwandlungspunkt und dem Flüssigkeitspunkt, welch letzterer aber kein eigentlicher Punkt, sondern ein Kurvenstück ist, da ein langsames Abnehmen der Viskosität zu beobachten ist, ein bedeutenderer, bei Albit 50°, bei Labradorit über 70°; sehr groß ist diese Differenz bei Orthoklas, über 100°. Bei Leucit müßte er noch größer sein, ebenso bei Anorthit. Bei Spinell dürfte er ebenfalls ziemlich groß sein.

---

[1] Vergl. G. Tammann, Über Glasbildung und Entglasung, Zeitschr. für Elektrochemie, 1904, Nr. 36, p. 536.

Maximale Kristallisationsgeschwindigkeit.

Kristallisationsvermögen und maximale Kristallisationsgeschwindigkeit fallen bei verschiedenen Substanzen nicht zusammen, denn es gibt Stoffe, wie Olivin, bei welchen das Kristallisationsvermögen so groß ist, daß sie ohne jeglichen Glasrest auch bei rascherer Abkühlung kristallisieren, die aber nur kleine Kristalle bilden; große Olivinkristalle habe ich oft auch bei langsamer Abkühlung nicht erhalten; eine Ausnahme macht der Fayalit (vergl. 560), welcher große Kristallisationsgeschwindigkeit besitzt. Es darf auch nicht vergessen werden, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit eine vektorielle Eigenschaft ist. Die Unterschiede in verschiedenen Richtungen sind oft sehr verschieden, wie bei Feldspaten, Augiten; dagegen ist die Kristallisationsgeschwindigkeit weniger verschieden bei Olivin oder bei Nephelin, Magnetit, Leucit.

II. Kristallisationsvermögen.

Neben der Kristallisationsgeschwindigkeit ist auch das Kristallisationsvermögen von Wichtigkeit, die Zahl der spontan entstehenden Kristallisationszentren in der Gewichtseinheit der unterkühlten Flüssigkeit pro Zeiteinheit bei gegebener Temperatur. Es gibt Körper, die sehr viele Kristallisationszentren zeigen, wie Spinell, Olivin, bei denen die Kristallisationsgeschwindigkeit keine sehr große ist; hier bilden sich auch kleine Kristalle. Bei Augit, Fayalit bilden sich große, langgestreckte Kristalle, aber in geringerer Zahl. Allerdings zeigen Substanzen von großem Kristallisationsvermögen auch größere Kristallisationsgeschwindigkeit.

Um zu erfahren, welche Menge von der Gewichtseinheit einer Substanz in der Zeiteinheit kristallisiert, ist es aber nicht nur nötig, die Zahl der Kristallisationszentren zu messen, da jene auch von der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängt; ist diese groß, so können trotz geringerer Anzahl von Zentren größere Mengen in die kristallisierte Phase umgewandelt werden als bei größerem Kristallisationsvermögen und kleinerer Kristallisationsgeschwindigkeit. Ich habe, um die Menge der kristallisierten Phase gegenüber der amorphen zu bestimmen,

sowohl die Zahl der Kerne bei rascher Abkühlung (zirka 5 Minuten) als auch bei langsamer zu eruieren gesucht, weiter bei plötzlicher Abkühlung.

Es ergab sich dabei, daß die Kernzahl bei einem und demselben Körper ziemlich gleich war, ob während 4 oder auch 5 Minuten abgekühlt wird. Anders stellt sich die Sache, wenn man langsam durch einige Stunden abkühlt; hier lassen sich die meisten in Betracht kommenden Verbindungen kristallisiert erhalten.

Bei rascher Abkühlung kann man fast alle Verbindungen, welche ich untersuchte, glasig oder fast glasig erhalten. Beim Vergleich der Menge von Glas kann man aber leicht Irrtümer begehen und ich hielt Olivin anfangs für einen Stoff von geringerem Kristallisationsvermögen als Augit, was aber nicht richtig ist. Es ist notwendig, immer unter gleichen Bedingungen abzukühlen; nun ist aber im Ofen die Abkühlung um so rascher, als die Temperatur höher ist, da man aber, um Olivin zu schmelzen, um 150° zirka höher erhitzen muß, kühlt sich Olivin dann rascher ab als Augit und man erhält bei Olivin noch Glasreste. Unter gleichen Bedingungen abgekühlt, hat Augit viel mehr Glas als Olivin.

Erste Versuchsreihe. Die Mineralpulver werden 100 bis 200° über den Schmelzpunkt erhitzt und der Tiegel sofort aus dem Ofen genommen, so daß nach zirka einer Minute die Masse bereits nur noch dunkle Rotglut zeigt. Wir haben also hier die rascheste Abkühlung. Hiebei erstarren mit einigen Ausnahmen alle untersuchten Mineralien glasig.

Zum größten Teile kristallin erstarren Spinell und Magnetit. Olivin zeigt ebenfalls noch viele Kristallisationszentren und ebenso Bronzit; beide erstarren also nicht glasig, sondern halbkristallin, der größere Teil ist sogar kristallinisch bei Olivin. Bei Augit ergab sich nur in einem Falle Bildung einiger Mikrolithe. Hypersthen erstarrte glasig, ebenso alle übrigen in der Tabelle angeführten Verbindungen.

Es gibt also einzelne gesteinsbildende Mineralien, die auch bei raschester Abkühlung nicht glasig erstarren und bei denen also die Stabilität der amorphen

Phase sehr gering ist, und das sind eben die erwähnten, insbesondere Spinell und Magnetit, die das größte Kristallisationvermögen besitzen. Zu diesen dürfte auch der Korund gehören, da technische Versuche ergeben haben sollen, daß geschmolzener Korund nicht glasig zu erhalten ist. Bekanntlich bilden sich auch bei dem Goldschmidt'schen Thermitverfahren kristallisierte Korunde.

Ein weiteres hieher gehöriges Mineral ist der Eisenglanz, der ein großes Kristallisationsvermögen hat.

Zweite Versuchsreihe. Die Mineralien wurden zu Glas geschmolzen, längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis alles flüssig und keine Spur von Kristallen mehr vorhanden war, dann durch zirka 5 Minuten auf 800° abgekühlt. Hiebei ergaben sich drei Gruppen.

1. Ganz kristallin erstarren: Spinell, Magnetit, Olivin.
2. Teilweise kristallin erstarren:

Bronzit	zirka 75 bis 80%	kristallin.
Hypersthen	» 70 » 80%	»
Hedenbergit	» 60 » 70%	»
Augit von Monti Rossi	» 60 » 65%	»
Augit von Arendal	» 60%	
Anorthit	» 40 bis 45%	»
Labradorit	» 40 » 45%	»
Nephelin	» 30 « 35%	»
Leucit	» 30 » 35%	»

Einzelne Stellen des Leucits waren jedoch fast ganz kristallin.

3. Ganz glasig erstarren reiner Diopsid, Akmit, Albit, Orthoklas, Quarz.

Bei Diopsid waren jedoch einzelne Mikrolithe an wenigen Stellen entstanden. Aus Akmitschmelze schied sich viel Magneteisen ab, auch einzelne Mikrolithe.

Sehr interessant war das bei Olivin erhaltene Produkt. Die Abscheidung zeigt hier keine Kristalle, sondern eine körnige Masse, welche ganz an die Olivinbomben erinnert; an manchen Stellen war sie kleinkörnig, an anderen im Inneren mehr grobkörnig, je nach der Abkühlung.

Dritte Versuchsreihe. Die Mineralien werden durch mehrere Stunden langsam abgekühlt, um zu ersehen, ob überhaupt Glasreste noch vorhanden sind. Hiebei ergab sich, daß alle Mineralien in der Reihenfolge (Fig. 12) von Magnetit bis Diopsid ganz kristallin waren; auch bei Leucit war alles kristallin. Akmit hatte sich zum größten Teil im Schmelzfluß zersetzt.

Die Mineralien Orthoklas, Albit, Quarz sind, wie die Versuche dargetan haben, nur glasig zu erhalten.

Der Grund, warum Orthoklas und Albit aus ihren Schmelzen nicht zu erhalten sind, liegt offenbar in ihrer Viskosität bei dem Erstarrungspunkte. Um Kristalle zu erhalten, genügt es, eine Substanz hinzuzusetzen, welche die Viskosität verringert. Die Mineralisatoren oder Kristallisationsagenzien sind also hier mehr Vikositätsverminderer.[1] So erhielt Lenarčič einzelne Albitkristalle bei Zusatz von Magnetit, ebenso kann man bei Zusatz von Magnesiasilikat (Olivin, Bronzit) Albitkristalle erhalten; es genügt ein Zusatz von 20 bis 25 $^0/_0$. Dagegen ist bei dem Albitmolekül die Tendenz vorhanden, kleine Mengen von Kalk aufzunehmen und Oligoklas zu bilden.

Bei dieser Versuchsreihe sind also nur wenige Silikate glasig geblieben; es sind dies nur die letztgenannten. Von Diopsid bis Magnetit kann man alle Verbindungen bei langsamer Abkühlung glasfrei erhalten, wie mir frühere Versuche ergaben. Doch hatte ich bei dreistündiger Abkühlung von Diopsid etwas Glas erhalten, bei Nephelin nur eine Spur, bei Leucit ebenfalls sehr wenig.

Was nun die Zahl der Kristallisationszentren bei dieser Versuchsreihe anbelangt, so war sie bis zum Anorthit nahezu gleich, bei Labradorit und Anorthit vielleicht etwas geringer in der Nähe der Tiegelwände, wo möglicherweise Glasspuren vorhanden waren. Man kann demnach, wie aus den Versuchsreihen hervorgeht, alle hier in Betracht kommenden Mineralien mit Ausnahme von Spinell, Magnetit (wahrscheinlich auch Korund, Eisenglanz), Olivin wenigstens zum Teil glasig erhalten,

---

[1] C. Doelter, Physik.-chem. Mineralogie, 1905, 118.

andrerseits mit Ausnahme der früher erwähnten auch bei genügend langsamer Abkühlung kristallin erhalten.

Bei der Untersuchung der Erstarrung unter dem Kristallisationsmikroskop bei Abkühlung durch zirka eine halbe Stunde ergaben sich Resultate, die mit der Reihenfolge der zweiten Versuchsreihe ungefähr übereinstimmten; es konnte für Augit, Labradorit und Fayalit die Kristallisationsgeschwindigkeit gemessen werden.

Auf Grund dieser Beobachtungen stelle ich nun folgende Reihenfolge für das Kristallisationsvermögen auf:

Übersicht des Kristallisationsvermögens.

	Abkühlung während einer Minute	Abkühlung während 5 Minuten	Abkühlung während 3 Stunden
Spinell (künstlich)	fast ganz kristallin	ganz kristallin	ganz kristallin
Magnetit (Mulatto)..........		» »	» »
Olivin (Söndmöre)..........	halb kristallin	» »	» »
Bronzit (Kraubath)	» »	70 bis 80% kristallin	» »
Hedenbergit (Elba)	glasig	70% kristallin	» »
Augit (Monti Rossi)	»	65 bis 70% kristallin	» »
Augit (Arendal)	»	65% kristallin	» »
Anorthit	»	40 bis 45% kristallin	» »
Labradorit (Kiew)	»	40 bis 45% kristallin	» »
Leucit (Vesuv)	»	30 bis 35% kristallin	» »
Nephelin (Miasc)...........	»	30 bis 35% kristallin	» »
Diopsid (Ala)	»	glasig	kristallin mit Glasspuren
Akmit (Eger)	»	»	meistens zersetzt
Albit (Pfitsch)	»	»	glasig
Orthoklas (Arendal)	»	»	»
Quarz	»	»	»

Die in der Tabelle angegebene Reihenfolge ist das Resultat aller Versuche. Sie zeigt, daß die kieselsäurereichen Verbindungen diejenigen sind, welche das geringste Kristallisationsvermögen besitzen, daß aber auch kieselsäureärmere Verbindungen (Leucit, Diopsid) kein sehr großes Kristallisationsvermögen besitzen. Der Eisengehalt erhöht oft das Kristallisationsvermögen; in anderen Fällen aber, wie bei Bronzit, Hypersthen, tritt das Gegenteil ein, daher läßt sich eine direkte Verbindung des Kristallisationsvermögens mit der chemischen Zusammensetzung **nicht** geben.

Natürlich kann diese Tabelle wegen der Schwierigkeit, die Versuche immer unter denselben Bedingungen der Abkühlung durchzuführen, nicht absolut genau sein und Unklarheiten ergeben sich bezüglich Anorthit und Labradorit, dann bezüglich der Stellung des Leucits, da hier die Resultate verschiedener Versuche nicht ganz übereinstimmten. Möglicherweise steht daher der Leucit bezüglich seines Kristallisationsvermögens dem Labrador näher, als in der Tabelle angegeben.

In Tafel I sind abgebildet Olivin, Bronzit, Augit und Labradorit, während zirka 4 bis 5 Minuten abgekühlt. Bei der Bronzitschmelze, etwas weniger als 4 Minuten abgekühlt, welche in einem Magnesittiegel durchgeführt worden war, war die Schmelze löcherig, aber sie zeigt die große Kristallisationsgeschwindigkeit des Bronzits.

In Fig. 12 habe ich die Resultate graphisch darzustellen versucht, wobei aber eine Proportionalität für die Länge der Geraden, die das Kristallisationsvermögen darstellen, nicht unbedingt existiert; aber man kann sagen, bei Labradorit ist es halb so groß wie beim Spinell, beim Nephelin halb so groß wie bei Augit.

Von Wichtigkeit ist aber die Beobachtung, daß in gemischten Schmelzen das Kristallisationsvermögen sich ändert, und zwar hängt dies in allererster Linie von der Viskosität der Schmelze ab. Wenn durch eine Beimengung die Viskosität dieser vermehrt wird, so wird das Kristallisationsvermögen wie auch die Kristallisationsgeschwindigkeit verringert; wenn jedoch Zusatz die Viskosität verringert, so tritt das Gegenteil ein und der Einfluß der Kristallisatoren beruht zum Teil darauf. So

erhält man Albit und Orthoklaskristalle durch Zusatz einer weniger viskosen Verbindung, welche auch den Schmelzpunkt erniedrigt.

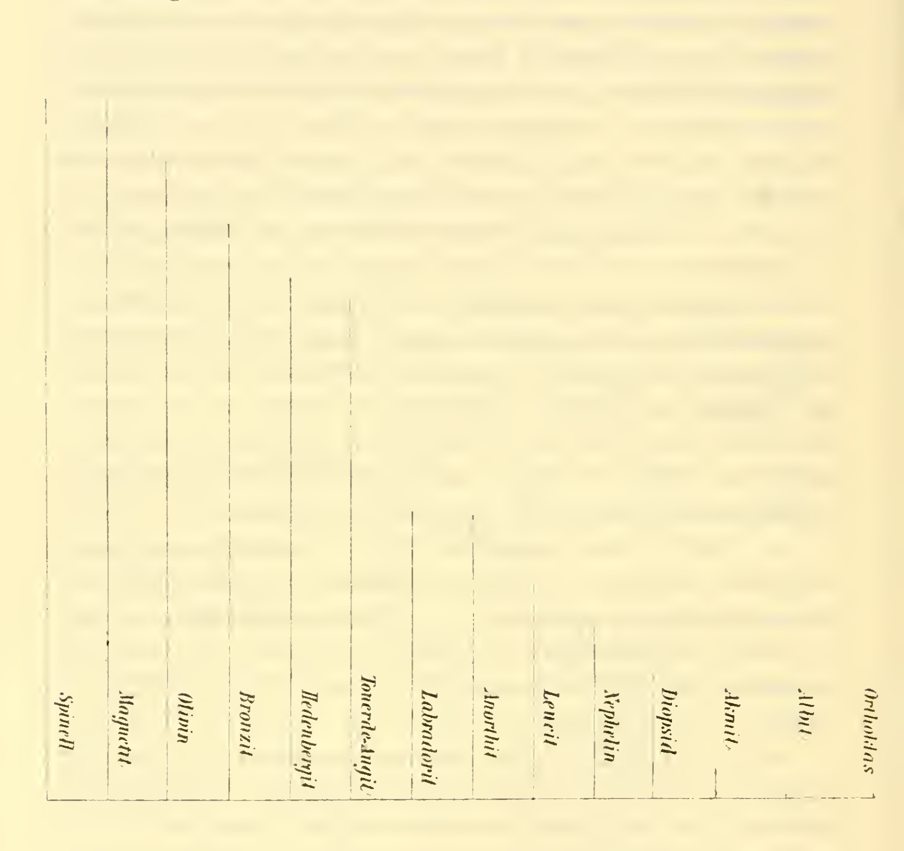


Fig. 12. Kristallisationsvermögen der gesteinsbildenden Minerale.

Der Grund, warum sich Orthoklas, Albit und Quarz aus ihren Schmelzen nicht abscheiden, ist also ein zweifacher; das Stabilitätsfeld dieser Stoffe ist in Bezug auf die Temperatur so nieder gelegen, daß sie bei dieser Temperatur nicht mehr flüssig sein können, daher Ausscheidung nicht möglich ist. Andrerseits ist bei jener Temperatur, in welcher die Schmelzen flüssig sind, eine Kristallisation unmöglich und die unterkühlte Schmelze ist derart viskos, daß Kristallisation unmöglich wäre.

Der Zusatz des Wassers oder der Mineralisatoren bewirkt Viskositätsänderung der unterkühlten Schmelze im Sinne der Verminderung der inneren Reibung, außerdem wird durch den Zusatz die Schmelz-, respektive Erstarrungstemperatur so weit erniedrigt, daß man in das Temperaturgebiet gelangen kann, in welcher der Stoff stabil ist.

Was die Kristallisatiosgeschwindigkeit als maximale vektorielle Eigenschaft anbelangt, so zeigen Magnetit und Pleonast eine bedeutende Kristallisationsgeschwindigkeit, welche aber die des Bronzits und Hypersthens nicht erreicht; die des Olivins ist geringer, dagegen die des Fayalits sehr groß. Am größten scheint die Kristallisationsgeschwindigkeit dieses und des Bronzits zu sein, dann kommt die des Hedenbergits und des Tonerde-Augits. Die Kristallisationsgeschwindigkeit der Plagioklase ist geringer, so daß im großen und ganzen dieselbe Reihenfolge existiert; nur die drei ersten Minerale würden den Nummern 5 und 6 gleichzustellen sein. Bei Spinell scheint aber der Eisengehalt von Einfluß zu sein, die Mischung $\left\{\begin{matrix} 8\,MgAl_2O_4 \\ FeFe_2O_4 \end{matrix}\right\}$ zeigte sehr große Kristallisationsgeschwindigkeit. Jedenfalls haben Mineralien von großem Kristallisationsvermögen auch beträchtliche Kristallisationsgeschwindigkeit.

Zusammenhang des Kristallisationsvermögens mit der Ausscheidungsfolge.

Bereits in einer früheren Mitteilung[1] machte ich darauf aufmerksam, daß zwischen Kristallisationsvermögen und Ausscheidungsfolge ein gewisser Zusammenhang existiert. Die Ausscheidungsfolge ist abhängig von einer Reihe von Faktoren, von denen gerade derjenige, von welchem theoretisch der größte Einfluß stattfinden sollte, am wenigsten von Belang ist.

J. H. L. Vogt glaubte, auf Grundlage der eutektischen Theorie nur die Löslichkeit in Betracht ziehen zu dürfen, d. h. nach dieser ist das Mengenverhältnis der Komponenten maßgebend und nur die eutektische Mischung ist maßgebend für

[1] Anzeiger der kaiserl. Akademie, 15. Dezember 1904.

die Ausscheidungsfolge. Dann müßte letztere fortwährend wechseln, je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten *A* und *B*, was bekanntlich in den meisten Fällen nicht zutrifft, weder bei künstlichen Schmelzen noch bei Gesteinen und was mit der im allgemeinen (allerdings auch mit Ausnahmen) bewährten Erfahrungsregel, die Rosenbusch aufstellte, nicht übereinstimmt. Man darf aber diese Regel, weil sie anscheinend mit der Theorie nicht stimmt, nicht verwerfen, sondern man muß die Faktoren suchen, welche verursachen, daß Abweichungen von der Theorie vorkommen, und diese sind neben den chemischen Reaktionen, den Bildungen von isomorphen Mischungen, besonders die Unterkühlung und das Kristallisationsvermögen, respektive die Kristallisationsgeschwindigkeit.

J. H. L. Vogt [1] hat diese beiden Faktoren nicht beachtet und deswegen gelangt er zu falschen Schlüssen; denn gerade diese beiden Eigenschaften sind von größtem Einfluß auf die Reihenfolge der Ausscheidungen. Darüber soll die theoretische Erörterung unten folgen; vor allem müssen wir uns darüber klar werden, daß das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit, wie immer gemessen, Einfluß haben, namentlich dort, wo sie sehr klein sind.

Eine Substanz, welche wegen ihrer relativen Löslichkeit nach dem eutektischen Schema zur Kristallisation gelangen sollte, wenn das Kristallisationsvermögen von keinem Einfluß wäre, wird eben infolge des kleinen Kristallisationsvermögens und der kleinen Kristallisationsgeschwindigkeit in der Lösung verbleiben und nicht zur Abscheidung gelangen; es verbleibt die Verbindung in unterkühlter Lösung. Dies wird in viskosen Schmelzen immer der Fall sein; bei den wenig viskosen Legierungen, bei denen das Kristallisationsvermögen der Metalle keine großen Unterschiede aufweist, wird dieser Faktor keine Rolle spielen und dort verläuft alles nach dem eutektischen Schema.

Man vergleiche nun Rosenbusch's Ausscheidungsregel mit dem Kristallisationsvermögen und man

[1] Vogt hat zumeist mit Verbindungen wie Fayalit, Melilith, Olivin, Augit experimentiert, bei denen das Kristallisationsvermögen verhältnismäßig groß ist.

wird eine auffallende Ähnlichkeit der Reihenfolge finden.

Bei Diopsid ist zu beachten, daß allerdings der hie und da in Gesteinen auftretende diopsidähnliche Pyroxen vielleicht oft vor den Feldspaten sich ausscheidet, aber dieser Diopsid ist nicht mit unserem reinen Diopsid ident und das Kristallisationsvermögen der Diopside wächst mit dem Eisengehalt wie auch mit dem Tonerdegehalt.

Ein Beweis, daß das Kristallisationsvermögen die Ausscheidungsfolge bedinge, ist dadurch natürlich nicht geliefert, aber es dürfte doch kein Zufall sein, daß die Ausscheidungsfolge mit dem Kristallisationsvermögen so gut übereinstimmt, und es ist ja auch eine notwendige Folge, daß dasselbe die Ausscheidung beeinflussen muß. Andrerseits sind diejenigen Körper, deren Kristallisationsvermögen Null ist, solche, welche bei hoher Temperatur nicht stabil sind. Die Ausscheidungsmöglichkeit hängt auch ab von der Temperatur und so kann Quarz, wie dies auch wieder die interessanten Beobachtungen von A. Lacroix an der Montagne Pelée auf Martinique bestätigen, sich über 950° nicht ausscheiden; er muß also daß letzte Produkt sein, auch dort, wo durch beigemengte inaktive Stoffe die Kristallisationsgeschwindigkeit vergrößert wird.

Die Mineralisatoren (richtiger Kristallisatoren) wirken jedenfalls hier auch katalytisch,[1] wobei ich diese als Reaktionsgeschwindigkeitsbeschleuniger betrachte. Es handelt sich zumeist nicht etwa um Eingehen von Zwischenreaktionen mit Stoffen, die dann wieder ausscheiden, sondern, wie bei Wolframsäure, Molybdänsäure, um Beschleunigung der Reaktions-, respektive der Kristallisationsgeschwindigkeit. Allerdings wirken ganz kleine Mengen nur wenig, aber die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Menge des Zusatzes zu. Bei Wasser könnte man sich auch denken, daß die Schmelze durch Zusatz von Wasser stärker dissoziiert wird und daß die Wasserstoffionen katalytisch wirken.

---

[1] Vergl. C. Doelter, Physik.-chem. Mineralogie, p. 115.

Selbstverständlich ist bei der Ausscheidungsfolge das Kristallisationsvermögen nicht der alleinige Faktor und dort, wo es sich um Mischungen von Komponenten handelt, die nahezu gleiches Kristallisationsvermögen haben, wird die eutektische Regel die Ausscheidungsfolge bestimmen, wobei aber die Unterkühlung eine wesentliche Rolle spielt.

So haben Magnetit und Olivin nahezu gleiches Kristallisationsvermögen und wird hier das Eutektikum mehr maßgebend sein; wenn trotzdem in den meisten Fällen sich Magnetit zuerst ausscheidet, auch in Mischungen, die mehr als 20% Magnetit haben, so hängt dies wohl mit der Unterkühlung zusammen, vielleicht auch mit der Dissoziation des Magnetits und Olivins, welche Verhältnisse aber bisher noch nicht genügend geklärt sind, da die Leitfähigkeiten nicht bekannt sind.

Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen bei isomorphen Verbindungen.

Sowohl die Kristallisationsgeschwindigkeit als auch das Kristallisationsvermögen können bei isomorphen Verbindungen recht verschieden sein. Bei Albit neigen beide Werte zum Nullpunkt, bei Anorthit sind sie recht beträchtlich. Diopsid hat ein verhältnismäßig kleines Kristallisationsvermögen, Hedenbergit ein bedeutendes. Die Kristallisationsgeschwindigkeit der ersteren nach der Vertikalachse ist gering, die der letzteren Verbindung sehr groß. Ebenso sind diese Werte bei Natrium-Eisenaugiten minimal, bei Aluminium-Magnesiumaugiten aber beträchtlich größer. Bei Fayalit ist die Kristallisationsgeschwindigkeit beträchtlich größer als bei eisenfreiem Olivin, bei Forsterit dürfte sie klein sein. Demnach kann die Kristallisationsgeschwindigkeit bei isomorphen Verbindungen beträchtlich wechseln, wogegen sie in anderen Fällen, wie bei Spinell und Magnetit, nur geringe Unterschiede zeigt; auch bei Korund und Eisenglanz scheint dies der Fall zu sein.

Einfluß von isomorphen Beimengungen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Kleine Mengen von isomorphen Verbindungen haben im allgemeinen keinen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit,

wie M. Padoa[1] bei organischen Substanzen gezeigt hat. Diese Regel ist aber keine allgemeine; sie trifft hauptsächlich dort zu, wo die Kristallisationsgeschwindigkeiten überhaupt groß und nicht sehr verschieden sind. Kleine Mengen von Hedenbergitsilikat $CaFeSi_2O_6$ zu Diopsidsilikat zugesetzt, verändern die Kristallisationsgeschwindigkeit wenig und sogar Zusatz von 20 Mol. Hedenbergit vergrößert die Kristallisationsgeschwindigkeit des Diopsids doch nicht viel; ähnliches scheint bei Fayalitzusatz Fe_2SiO_4 zu dem Silikat Mg_2SiO_4 der Fall zu sein.

Anders scheint sich die Sache aber bei solchen isomorphen Verbindungen zu verhalten, deren Kristallisationsgeschwindigkeit sehr verschieden ist, wie bei den Plagioklasen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit des Anorthits nach der Vertikalachse ist sehr groß, die des Albits ist nahezu Null, durch Viskositätsänderung, durch Zusätze von Viskositätsverminderern (Kristallisatoren) wird sie bei Albit stark vergrößert, bei Anorthit aber nur wenig geändert. Kleine Mengen von Albitsilikat beeinflussen daher die Kristallisationsgeschwindigkeit des Anorthits wenig, dagegen wird der Zusatz von kleinen Mengen von Anorthitsilikat zu Albit die Kristallisationsgeschwindigkeit des letzteren stark erhöhen und hat daher Oligoklas bereits eine merkliche Kristallisationsgeschwindigkeit. Ähnliches findet bei Zusatz von Diopsidsilikat zu Akmitsilikat statt, während ein kleiner Zusatz von Akmitsilikat zu den anderen Pyroxensilikaten keinen merkbaren Einfluß hat. Es wäre von Interesse, die Kurve für die Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener Mischkristalle bei wachsender Konzentration festzustellen und zu erforschen, ob etwa hier auch Minima oder Maxima der Kristallisationsgeschwindigkeit nach derselben Kristallachse vorkommen. Insbesondere wäre diese Untersuchung gerade für die Frage nach der Doppelsalzbildung isomorpher Verbindungen wichtig. Es ist möglich, daß gewisse in der Mischungsreihe sowohl in der Natur als auch bei künstlich dargestellten Mischkristallen konstant wiederkehrende Mischungen von bestimmter Zusammensetzung sich durch ein Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeitskurve auszeichnen und dann deshalb für

[1] Atti Accademia dei Lincei. Roma 1904.

Doppelsalze gehalten werden; vielleicht ist der Labradorit ein solches Maximum, ebenso in der Reihe der Mischungen Ca_2SiO_4, Mg_2SiO_4, der Monticellit $CaMgSiO_4$, der für ein Doppelsalz gehalten wird.

Für Diopsid $CaMgSi_2O_6$ wäre dies aber nicht der Fall, denn sowohl $CaSiO_3$ als auch $MgSiO_3$ haben größere Kristallisationsgeschwindigkeit als der Diopsid. Hier wäre eher ein Minimum zu vermuten und dürfte gerade hier ein Doppelsalz vorliegen.

Die Untersuchungen sind nicht leicht mit Genauigkeit durchzuführen, da bekanntlich die Unterkühlung auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Einfluß ist und es schwer ist, die Bedingungen genau einzuhalten. Am besten eignet sich dazu das Kristallisationsmikroskop. Bezüglich der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, gemessen in der Richtung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit, werden sich also isomorphe Substanzen verschieden verhalten können.

1. Sind die Unterschiede der Grundverbindungen klein, so wird die Beimengung einer Substanz zur anderen von geringem Einfluß sein.

2. Sind die Unterschiede zwischen beiden sehr bedeutend, wie bei Albit und Anorthit, Akmit und Augit, so wird geringer Zusatz derjenigen Substanz, die sehr große Kristallisationsgeschwindigkeit besitzt, zu derjenigen, deren Kristallisationsgeschwindigkeit fast Null ist, von bedeutendem Einfluß sein. Aber die Kristallisationsgeschwindigkeit wächst nicht proportional mit der Konzentration.

Soweit die allerdings noch spärlichen Versuche, die auch schwer mit Genauigkeit durchführbar sind, einen Schluß gestatten, so wäre es der, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit keine additive Eigenschaft ist wie etwa das spezifische Gewicht oder die Brechungsquotienten, sondern wie die Schmelzpunkte, Lösungswärmen, Bildungswärmen eine konstitutive Eigenschaft.

Es dürften Minima und Maxima in der Kurve der Kristallisationsgeschwindigkeit vorkommen.

Bei isomorphen Mischkristallen kann also die Kurve *(X, K)* Konzentration—Kristallisationsgeschwindigkeit, wenn wir z. B.

als Abszissen die molekularen Mengen, als Ordinaten die Kristallisationsgeschwindigkeiten auftragen: 1. entweder ansteigend verlaufen oder 2. sie zeigt ein Minimum oder 3. ein Maximum.

Bei den Plagioklasen steigt die Kurve von Albit, wo die Ordinate den Nullwert hat, bei geringer Beimengung ziemlich steil, sie erreicht ihren Höhepunkt bei der Mischung $An_2 Ab_1$ bei Labradorit, um dann ziemlich flach zur Anorthitordinate zu verlaufen. Es ist mir noch nicht gelungen, endgültig durch Messungen zu bestimmen, ob Labradorit einen merklich größeren Wert hat als Anorthit. Ich glaube aber, aus einigen Versuchen schließen zu können, daß das wirklich der Fall ist; Oligoklas hat jedenfalls geringere Kristallisationsgeschwindigkeit.

Ich habe bisher keine Versuche bezüglich der Kristallisationsgeschwindigkeit der intermediären Plagioklase zwischen Oligoklas und Labradorit ausgeführt. Nach den Versuchen von Fouqué und Michel-Lévy müßte man annehmen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit für beide erwähnten Mischungen Maxima hätte und daß die Kristallisationsgeschwindigkeit der intermediären Mischungen sehr klein ist.

Allerdings kann das schwierige Kristallisieren der intermediären Mischungen vielleicht auch der Abkühlungsgeschwindigkeit und Überschreitungen der Gleichgewichtszustände[1], wie Barchet meint, zugeschrieben werden.

Ähnliches scheint bei Diopsid-Hedenbergit-Mischkristallen der Fall zu sein. Es dürfte ein Maximum existieren bei zirka 25 bis 35% Hedenbergit. Die Kristallisationsgeschwindigkeit dieser Mischungen ist ganz beträchtlich größer als die des Diopsids und wohl, wenn auch nicht so viel, größer als die des reinen $CaFeSi_2O_6$. Es ist aber auch der umgekehrte Fall, der eines Minimums häufig und er würde die bekannte Tatsache erklären, daß isomorphe Mischkristalle oft kleinere, schlechtere Kristalle geben als die sie zusammensetzenden Komponenten; solche Fälle sind ja gerade bei natürlichen isomorphen Verbindungen vielfach bekannt.

---

[1] Vergl. die Literatur bei C. Doelter, Physik.-chem. Mineralogie, p. 47.

Es ist übrigens dabei die Entstehung aus mehr oder weniger viskosen Schmelzen und die aus verdünnten wässerigen Lösungen, bei welchen die Viskosität keine Rolle spielt, auseinanderzuhalten. Alle diese nicht unwichtigen Verhältnisse müssen aber erst experimentell erprobt werden.

III. Zonenstruktur bei isomorphen Mischkristallen.

Die Ausscheidung von Mischkristallen aus Schmelzfluß wurde von Bakhuis-Roozeboom[1] theoretisch erörtert und er unterschied fünf Fälle. Im Gegensatz zu Vogt[2] suchte ich nachzuweisen, daß in den meisten Fällen bei Mineralien, und zwar bei Silikaten wie bei Spinelliden, soweit die jetzigen Untersuchungen reichen, nicht alle Fälle Roozeboom's, sondern hauptsächlich nur ein einziger vorkommt, und zwar sowohl bei Augiten, Hornblenden, Olivinen, Spinelliden, Feldspaten u. a. In der Tat, soweit bisher bekannt, steigen die Schmelzpunkte der isomorphen Mischungen allmählich an und zeigen keine Kurven mit Maximum oder Minimum.[3] Es ist bisher keine Silikatgruppe bekannt oder keine Gruppe in Gesteinen auftretender Mineralien, in deren Schmelzkurven ein Maximum oder Minimum auftreten würde. Eine solche wäre dort wahrscheinlich, wo die Schmelzpunkte nur wenig differieren, und bei isodimorphen Mischungen wird sie wohl auftreten, aber solche haben wir bei Mineralien noch nicht kennen gelernt, obgleich sie ja vorkommen können.

Bezüglich der Zonenstruktur ist es bemerkenswert, daß diese bei künstlichen Mineralien selten eintritt, während sie doch bei den Effusivgesteinen gar nicht selten ist. Es dürfte dies doch zum Teil mit der Viskosität zusammenhängen, hauptsächlich aber mit der bei künstlichem Schmelzen rascheren Abkühlungsgeschwindigkeit. Wenn nämlich diese sehr groß ist, so haben die zuerst abgesetzten, schwerer schmelzbaren Teile nicht Zeit, durch Ansatz von leichter schmelzbaren Teilen zu wachsen, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 30.

[2] Physik.-chem. Mineralogie, p. 67.

[3] Sie brauchen aber keineswegs proportional anzusteigen und ist die Schmelzbarkeit keine additive Eigenschaft.

sehr verschieden ist, wie bei den Plagioklasen. Es kommt also auch auf die Abkühlungsgeschwindigkeit an.

Zur Bildung von Zonenkristallen müssen die einzelnen Verbindungen, welche sich mischen: 1. verschiedenen Schmelzpunkt besitzen, 2. verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit, 3. kleine Diffusionsgeschwindigkeit.

Die Bildung von Zonenkristallen hängt zum Teil auch mit der Diffusionsgeschwindigkeit zusammen; wo diese sehr groß ist bei isomorphen Kristallen, wird die Zonenstruktur nicht zu stande kommen, weil dann die zwei getrennten Schichten sich wieder mischen würden. An der Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung herrscht die Konzentration der Sättigung und die Lösungsgeschwindigkeit wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Grenzschicht in gesättigter Lösung befindlichen Stoffes in das Innere der Lösung hinein bedingt. Der Ausgleich durch Diffusion erfolgt sehr langsam;[1] bei sehr langsamer Abkühlung wird die Diffusion befördert. Zonenstruktur wird im allgemeinen besonders dort auftreten, wo die Reihenfolge der Schmelzpunkte und der Kristallisationsgeschwindigkeit dieselbe ist, wie z. B. bei den Feldspaten. Wo die Unterschiede sehr gering sind bezüglich der Kristallisationsgeschwindigkeit, wird sie ebenfalls zu stande kommen. Bei verschiedenen Tonerdeeisenaugiten ist das der Fall. Bei Hedenbergit und Diopsid dagegen ist die Reihenfolge entgegengesetzt und diese werden selten Zonenstruktur zeigen. Bei Spinell und Magnetit dürfte in der Kristallisationsgeschwindigkeit kein wesentlicher Unterschied vorliegen, die Schmelzpunktsdifferenz ist aber bedeutend.

Zonalen Bau hat J. H. L. Vogt in einer Schlacke bei Magnetit und Spinell beobachtet. Der Spinell bildet den Kern, der Magnetit die Hülle. Hier würde also wieder ein ähnlicher Fall wie bei den Plagioklasen vorliegen, indem die schwerer schmelzbare Komponente, nämlich Spinell als Kern, der leichter schmelzbare Magnetit als Hülle auftritt; der Schmelz-

[1] W. Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl., p. 572; A. Noyes und W. Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie, *23*, 686. Siehe die Literatur in meiner physik.-chem. Mineralogie, p. 198.

punkt des letzteren ist 1240 bis 1260°, der des Spinells wechselt mit dem Eisengehalte, reiner Magnesiumspinell ist, wie auch Brun fand, eines der am schwersten schmelzbaren Mineralien, aber auch Pleonast mit einem Eisengehalt von über 10% FeO hat einen um mindestens 80° höheren Schmelzpunkt als der Magnetit. Bezüglich der Kristallisationsgeschwindigkeit dürfte eher die des Magnetits größer sein, aber der Unterschied ist gering. Hier treffen also bei isomorphen Verbindungen höherer Schmelzpunkt und höhere Kristallisationsgeschwindigkeit zusammen.

Bei Bronziten ist Zonenstruktur nicht bekannt. Bei natronreichen Augiten reichert sich nach Becke die Ägirinsubstanz in der äußerenHülle an. Hier treffen Schmelzpunktsdifferenz und Kristallisationsgeschwindigkeit in ihrer Wirkung zusammen, d. h. die schwerer schmelzbare Komponente hat auch größere Kristallisationsgeschwindigkeit. Bei jenen Zonenkristallen, wie bei denen der Olivine, ist die Schmelzpunktsdifferenz sehr groß und die leicht schmelzbare Hülle kann sich erst spät absetzen.[1]

H. H. Reiter beobachtete bei neuerdings durchgeführten Versuchen in meinem Laboratorium auch Zonenkristalle von eisenfreiem Olivin, umgeben von eisenreichen; hiebei war aber die Schicht des ersteren oft sehr klein und stark korrodiert. Hier hat offenbar an der Grenzfläche Diffusion stattgefunden; wegen der größeren Kristallisationsgeschwindigkeit ist die eisenreiche Schicht bedeutend größer.

Isodimorphe Mischungen. Die Anorthite sind oft etwas kalihaltig und auch anorthithaltige Gesteine, die frei sind von kalihaltigen Silikaten, zeigen kleine Mengen von Kali. Es tritt die Frage auf, ob isodimorphe Mischungen von Kalifeldspat $KAlSi_3O_8$ mit Kalkfeldspat $CaAlSi_2O_8$ oder mit Natronfeldspat $NaAlSi_3O_8$ möglich sind. Für letzteren ist wohl die Frage durch die Existenz des Anorthoklases schon gelöst. Künstlich sind solche Mischungen wegen der kleinen Kristallisationsgeschwindigkeit der beiden Silikate $NaAlSi_3O_8$ und $KAlSi_3O_8$ nicht gut herstellbar.

---

[1] Tschermak's Min.-petr. Mitt., *17*, I (1898), 100.

Bezüglich des Anorthits und des Kalifeldspates sind kürzlich in meinem Laboratorium Versuche gemacht worden, die noch nicht abgeschlossen sind, welche aber den Schluß gestatten, daß Anorthit sich mit kleineren Mengen Orthoklas, 10 bis 15 % des letzteren, zu isodimorphen Mischkristallen vereinigen kann. Die Auslöschungsschiefen dieser Mischkristalle sind nicht viel niedriger als die des Anorthits.

Zu versuchen wäre noch die Herstellung von isodimorphen Mischungen von rhombischem und monoklinem Pyroxen und die Schmelzpunktskurve solcher isodimorphen Mischkristalle. Theoretisch sollten diese dem Typus IV oder V von Bakhuis-Roozeboom entsprechen, daher ein Minimum oder einen eutektischen Punkt haben.[1]

Bezüglich der Mischkristalle aus Orthoklas und Anorthit wissen wir aus den Analysen, daß jede dieser Verbindungen nur eine geringe Menge von der anderen aufnehmen kann, und das steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen von H. W. Roozeboom.[2] Von Interesse war es, zu konstatieren, daß bei den Mischungen beider, wenn ein gewisses Verhältnis überschritten wird, beide sich gesondert abscheiden. Dadurch, daß durch Zusatz zur Orthoklasschmelze durch größere Mengen von Anorthit die Viskosität der gesamten Schmelze verringert wird, kommt auch der Orthoklas, der sonst glasig bleibt, zur Abscheidung.

Bei Anorthit und Orthoklas tritt nun der bei isodimorphen Mischkristallen so häufige Fall ein, daß die Mischungsreihe eine sehr große Lücke aufweist. Orthoklas dürfte nur geringe Mengen von Anorthit aufnehmen können. Anorthit kann höchstens bis zirka 20 % Orthoklas aufnehmen. Bei anderen Mischungen scheidet sich jede Verbindung gesondert aus, und zwar der Anorthit zuerst; sein Schmelzpunkt und seine Kristallisationsgeschwindigkeit sind bedeutend höher.

IV. Eutektische Mischungen und Eutektstruktur.

Die Gleichgewichtsverhältnisse zweier fester Komponenten mit oder ohne Flüssigkeit sind von W. Gibbs, Guthrie,

---

[1] Vergl. auch Vogt, Silikatschmelzlösungen, II.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie, 30. Vergl. J. H. L. Vogt, l. c., I, p. 155.

Ostwald u. a., in letzter Zeit namentlich von Bakhuis-Roozeboom[1] näher geschildert worden. Für Silikate haben namentlich Vogt und Meyerhoffer die eutektische Lehre anzuwenden versucht (siehe darüber meine erste Mitteilung, Bd. 113, 1904, Februarheft, p. 69). In neuerer Zeit hat namentlich G. Tammann[2] an Legierungen seine Studien fortgesetzt.

Wenn wir zwei Komponenten A und B nehmen und es sei E die gemeinsame Lösung bei der Temperatur, die durch

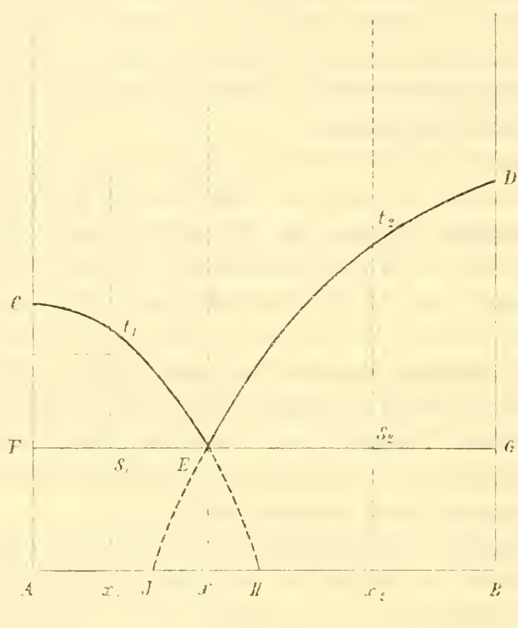


Fig. 13.

diesen Punkt angegeben wird, so ist E der eutektische Punkt und seine Abszisse x gibt die Zusammensetzung der eutektischen Mischung, seine Ordinate ist der niedrigste Schmelz- oder Erstarrungspunkt, die Substanzen A und B können mit der Lösung E koexistieren. Die Gleichgewichte aus A und B mit Lösung sind monovariante und bei

[1] Heterogene Gleichgewichte, II, p. 159, Braunschweig bei Fr. Vieweg, 1904.

[2] Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorgan. Chemie der Universität Göttingen. Sep.-Abdr. aus Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 45, 1905.

konstanter Temperatur ist das Gleichgewicht nonvariant. In der der Abhandlung von Roozeboom entlehnten Figur 13 sind *C*, *D* die Schmelzpunkte von *A* und *B* bei 1 Atmosphäre Druck, *CE* gibt die Temperaturen und Konzentrationen jener Lösungen, welche neben *A* koexistieren können, mit zunehmendem Gehalt an *B*, während *DE*, ebenso die Temperaturen und Konzentrationen der mit *B* koexistierenden Lösungen, deren Gehalt an *A* zunimmt, gibt. Die Linien *CE*

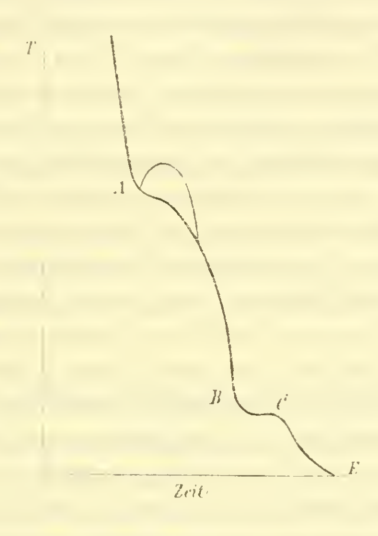


Fig. 14.

und *CD* werden zumeist als Gerade eingetragen, was aber nicht strenge zutrifft. Legt man durch *E* eine Horizontallinie, so besteht (Roozeboom, p. 158) bei *E* der Komplex aus:

$$\frac{x-x_1}{x} \text{ Mol. } A + \frac{x_1}{x} \text{ Mol. } B.$$

Irgend ein Punkt über s_1 kann aber, wenn die Ausscheidung dann erfolgt, wenn die darstellende Linie der Lösung $t_1 x_1$, $t_2 x_2$ die Kurven *CE* und *ED* schneidet, festes darstellen; wenn aber die Ausscheidung nicht erfolgt ist, so würde *A* eine unterkühlte ungesättigte Lösung darstellen. *CEF* ist daher das Gebiet der übersättigten Lösungen in Bezug auf *A*, *DEG*

in Bezug auf *B* und beide Gebiete können sich weiter ausdehnen, das erste über *AHC*, das zweite über *BID*. Ich habe nun in meiner ersten Mitteilung sowie auch in meiner physikalisch-chemischen Mineralogie ausgeführt, daß diese letzteren Gebiete für die Silikatschmelzen die wichtigeren sind. Theoretisch hat man nun Erstarrungsintervalle z. B. zwischen t_1 und s_1 für die Lösung x_1 und für eine andere x_2, von t_2 bis s_2, vorausgesetzt, daß keine Unterkühlung entsteht. Im Punkt *E* ist das Erstarrungsintervall Null. Im eutektischen Punkt *E* soll die Flüssigkeit zu einem Konglomerat von x Mol. *B* und $(1-x)$ Mol. *A* erstarren. Das Eutektikum bildet eine innige Mischung, die bei schwacher Vergrößerung wie eine einheitliche Masse aussieht. Jede beliebige Mischung von $A+B$ soll bestehen aus der eutektischen Mischung + einer der Komponenten *A* oder *B*, je nachdem die eine oder die andere im Überschüsse ist; ist kein Überschuß vorhanden, so erstarrt nur das Eutektikum, dessen Erstarrung bei konstanter Temperatur stattfindet; die dabei freiwerdende Wärme wird seiner Menge proportional sein. Bei der Erhitzung wird ein Gemisch der beiden festen Komponenten sich wie ein einheitlicher Körper verflüssigen, dazu ist aber sehr innige Mischung notwendig, was man durch mehrfaches Schmelzen und Wiedererstarren erreichen kann.

Hierin finden wir, wie sich namentlich bei der Erstarrung unter dem Mikroskop zeigt, einen gewaltigen Unterschied zwischen der Theorie und der Praxis bei Silikatschmelzen. Auch bei der eutektischen Mischung existiert immer noch ein Erstarrungs-, respektive Schmelzintervall, wenn letzteres auch klein ist, und die gleichzeitige Abscheidung fehlt in den meisten Fällen, wie auch infolgedessen die charakteristische Struktur fehlt.

Zeit-Temperaturkurve. Um die Erstarrungskurven zu erhalten, hat man bekanntlich als Abszisse die Zeit, als Ordinate die Temperatur zu wählen und die Temperatur bei der Abkühlung einer Schmelze von 10 zu 10 Sekunden abzulesen. Man darf keine zu kleine Menge nehmen, was bei viskosen Substanzen aber, um zonenartige Erstarrung zu verhindern, Rühren erfordert, und dies ist ein Grund, warum die Methode bei Silikaten Fehlerquellen bedingt. Man muß die beiden Grenz-

temperaturen des Erstarrungsintervalles eines Gemenges bestimmen, wobei, wie Bakhuis-Roozeboom[1] bemerkt, die obere Temperatur leicht zu niedrig gefunden wird. Infolge der großen Übersättigung sollte die allgemeine Form der Kurve (Fig. 14) eher, wie es die punktierte Linie zeigt, ausfallen: *AB* ist die Erstarrungskurve, das mehr horizontale Stück *BC* ist die Erstarrungskurve des Eutektikums, *CE* die Abkühlungskurve der erstarrten Mischung. Wichtig ist nun der Knick *A* beim Übergang der Flüssigkeitskurve in die Erstarrungskurve; dieser ist die obere Grenze des Erstarrungsintervalles. Dieser Punkt ist nun bei Silikaten außerordentlich schwer bestimmbar und wiederholte Versuche haben mir leider kein sicheres Resultat gegeben; diese sollen fortgesetzt werden. Wenn der Wert der Geschwindigkeitskonstante *C* bei der Kristallisation sehr klein ist, was bei Silikaten zutrifft, so wird der Knick *A* in der Kurve sehr undeutlich[2] und dies ist wieder eine Schwierigkeit, diesen Punkt zu bestimmen. Der untere Punkt *B* als letzter Punkt des völligen Festwerdens ist leichter zu bestimmen.

Die thermische Methode durch Abkühlung.

Zur Ermittlung der Erstarrungsintervalle bei Mischungen von verschiedenen Konzentrationen ist diese bei Legierungen mit großem Erfolg angewandt worden. Bei Silikatschmelzen haben wir es wegen der hohen Temperatur mit technischen Schwierigkeiten zu tun, insbesondere auch wegen der Viskosität der Schmelzen, welche ein Rühren nur schwer gestatten (ohne Rühren erhält man aber schichtenweises Erkalten). Die Erstarrungskurven werden aber durch die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflußt. Bezüglich dieser sagt Bakhuis-Roozeboom[3], daß die erstarrende Lösung, welche zur Temperatur t abgekühlt ist, immer mehr der erstarrenden Substanz enthält als dieser Temperatur entspricht; wenn t_0 die höher liegende Temperatur ist, für welche der bei t herrschende

---

[1] Mit einer kleinen Änderung entnommen der Abhandlung Charpys, Sur les alliages blancs, Paris 1901, Bakhuis-Roozeboom, l. c., p. 169.

[2] Bakhuis-Roozeboom, l. c., p. 174.

[3] L. c., p. 171.

Sättigungsgrad gilt, so ist die Lösung um $(t_0 - t)^0$ unterkühlt. Nach Moore und Bogojawlensky[1] wird die Kristallisationsgeschwindigkeit durch Hinzufügen einer zweiten erniedrigt und Pickardt hat diese Erniedrigung durch eine Formel ausgedrückt.[2] Aus vielen Versuchen bei Silikatschmelzen schließe ich, daß die Viskosität von größtem Einflusse auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ist (siehe oben), und durch Zugabe einer die Viskosität vermindernden Substanz wird auch die Kristallisationsgeschwindigkeit vergrößert werden können. Der Effekt der Mineralisatoren beruht zum Teil darauf, ist daher teilweise katalytisch.

Bezüglich der Erstarrung zeigen, wie in den früheren Mitteilungen über Silikatschmelzen bereits hervorgehoben wurde, im allgemeinen Silikatmischungen ein mehrfach abweichendes Verhalten. Gemenge von Silikaten, auch sehr innige, und solche, welche bereits einmal geschmolzen wurden und wieder erstarrt waren, zeigen nicht die theoretisch verlangte Schmelzpunktserniedrigung, wovon nur wenige Silikate eine Ausnahme machen (namentlich Gemenge, in denen die eine Komponente Eläolith oder Albit ist). Dieses abweichende Verhalten, welches a priori nicht zu erwarten war, sondern erst durch meine Versuche festgestellt wurde, dürfte zum Teil vielleicht auf den geringen Flüssigkeitsgrad der Silikatschmelzen, also auf die große innere Reibung derselben zurückzuführen sein (vergl. unter Viskosität der Silikate), aber besonders auf die geringe Lösungsgeschwindigkeit bei Silikatlösungen.

H. W. Roozeboom hat die Verhältnisse bei der Erstarrung zweier Komponenten geschildert, wie sie theoretisch eintreten würde und auch in Wirklichkeit bei vielen Stoffen vorkommt; wenn nicht Unterkühlung eintritt und wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit eine unendlich große ist, dann wird in jedem Augenblicke die auskristallisierte Menge mit der

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, 27 (1898), 585.

[2] $K\sqrt{x}$, wobei K ein von der Substanz abhängiger Koeffizient, x die Molekularkonzentration ist. Der Einfluß von x ist sehr groß. Zeitschr. f. physik. Chemie, *42* (1902), 17.

Temperatur der teilweise erstarrten Mischung genau stimmen. Wenn aber die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr klein ist, so wird eine erstarrende Lösung, welche bis zur Temperatur *t* abgekühlt ist, immer mehr von der erstarrenden Substanz enthalten, als deren Temperatur entspricht. Sehr verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit kann die Abscheidung verschieden gestalten.[1]

Man begreift leicht, daß bei Silikaten dies immer eintreten wird, denn diese Körper zeigen alle eine kleine Kristallisationsgeschwindigkeit und manche sogar eine äußerst geringe, wobei die Differenzen der Kristallisationsgeschwindigkeit der verschiedenen im Silikatmagma vorhandenen Verbindungen ganz erhebliche sind. Man begreift daher, daß die Abscheidungsverhältnisse bei Silikaten wesentlich von den theoretischen differieren müssen.

Dann ist noch der Einfluß der sich ändernden Unterkühlung zu berücksichtigen, wodurch ebenfalls Unterschiede entstehen. Nur bei Silikaten von sehr großer Kristallisationsgeschwindigkeit würden die theoretischen Verhältnisse wenigstens annähernd den wirklichen nahe kommen können.

Bestimmung durch Erwärmen. Bisher bediente ich mich mehr der Erwärmungsmethode, da die Abkühlungsmethode so große Schwierigkeiten macht. Die Anfangstemperatur läßt sich manchmal durch den Stillstand des eingesteckten Thermometers konstatieren; schwieriger ist der Punkt bestimmbar, bei dem die letzten Kristalle verschwinden. Hier ist im Gegensatze zur Kristallisationsgeschwindigkeit die Lösungsgeschwindigkeit zu berücksichtigen.

Diese Lösungsgeschwindigkeit ist oft sehr klein, wodurch wieder Komplikationen eintreten. Die Methode eignet sich besser als die erste; aber der Anfangsschmelzpunkt ist oft auch schwer bestimmbar.[2]

Durch zahlreiche neuerdings unternommene Versuche zeigte sich bei vielen Mischungen verschiedener Silikate ein

[1] L. c., p. 171.

[2] Siehe die Literatur in meiner physik.-chem. Mineralogie, Leipzig 1905 bei J. A. Barth.

konstanter Unterschied zwischen den Schmelzpunkten und den Erstarrungspunkten, respektive den Intervallen. Die Erstarrungspunkte liegen um 50 bis 80° tiefer als der untere Punkt des Schmelzintervalls, bis zu 120° tiefer als der obere. Diese Differenz ist der Unterkühlung zuzuschreiben und die beobachtete Schmelzpunktserniedrigung, respektive Erstarrungserniedrigung, welche in die van 't Hoff'sche Formel (siehe unten) einzusetzen ist, muß um diesen Betrag gekürzt werden. Hätte Vogt dies berücksichtigt, so hätte er statt Schmelzpunktserniedrigungen von 200 bis 250° nur solche von 100 bis 130° in seine Rechnung einbezogen und dann auch andere Werte für die Molekulargewichte erhalten.

Berechnung der eutektischen Mischung und der Schmelzpunktserniedrigung.

Nach J. H. L. Vogt läßt sich aus der Formel

$$t = \frac{m}{M} \times \frac{0 \cdot 02\ T^2}{q}$$

in welcher q die Schmelzwärme, T den Schmelzpunkt, m die Konzentration, M das Molekulargewicht der gelösten Komponente ist, die eutektische Mischung berechnen; hiebei ist aber die Ungenauigkeit der für T und q einzusetzenden Werte zu berücksichtigen.

Vogt berechnet mit Hilfe dieser van 't Hoff'schen Formel auch die Schmelzpunktserniedrigung, die Ordinate des Punktes E. Die in Wirklichkeit sich experimentell ergebenden Gefrierpunktserniedrigungen sind zwar mit den berechneten fast nie übereinstimmend, vorzugsweise, wie ich früher gesagt habe, [1] aus praktischen Rücksichten und weil die Gefrierpunktsernied-

[1] Silikatschmelzen, I. Vogt hat mich mißverstanden, wenn er (Silikatschmelzlösungen, II, 195) meint, ich kämpfe gegen die Lösungstheorie. Aus meinen Ausführungen, p. 243, mußte doch hervorgehen, daß ich die praktische Anwendung wegen der Unsicherheit der Bestimmung von T, der Schmelztemperatur und der Schmelzwärme q und des Dissoziationsgrades bekämpfe, nicht aber die theoretische Ableitung. Als theoretischer Einwand wäre nur der zu machen, daß Silikatschmelzlösungen konzentrierte Lösungen sind, nicht verdünnte.

rigung nicht immer proportional dem Werte von x ist, aber trotzdem kann die Abszisse von E berechnet werden. So stimmen manche von mir experimentell gefundene eutektische Mischungen mit den Berechnungen J. H. L. Vogt's, z. B. bei Augit-Olivin, dann bei Magnetit-Olivin (also bei großer Kristallisationsgeschwindigkeit), in anderen Fällen aber ist keine Übereinstimmung, was begreiflich erscheint, da ja viele schwer mit Genauigkeit bestimmbare Faktoren in der Formel sich befinden.

Eine der großen Schwierigkeiten für die theoretischen Erörterungen bezüglich der eutektischen Mischung und des Kristallisationsendpunktes liegt in der Unsicherheit bezüglich der Schmelzwärmen der Silikate; dadurch wird auch neben anderen Ursachen die Anwendung der van 't Hoff'schen Formel vorerst oft ganz unmöglich gemacht. Direkte Bestimmungen der Schmelzwärme reiner Silikate fehlen eben fast gänzlich. Die Bestimmungen Akerman's an Schlacken sind sehr unsicher und ebenso unsicher die Berechnungen J. H. L. Vogt's. Die Fehler dürften mindestens 25% betragen, wenn nicht mehr.

Vorläufig sind daher aus einer Reihe von Gründen solche Bestimmungen ungemein schwierig.

Tammann[1] erhielt zum Teile auch andere Kristallisationswärmen als Akerman. Als Fehlerquellen ergibt sich auch das verschiedene Kristallisationsvermögen; wenn nur ein Teil zur Kristallisation gelangt, so wird die Schmelzwärme zu klein ausfallen.

Bei Schlacken ist auch zu berücksichtigen, daß die Substanzen auch nicht rein sind, so daß dann auch bei Gegenwart mehrerer Komponenten doppelte Umsetzungen vorkommen könnten.

Fehlen der Eutektstruktur.

Die natürlichen Silikatgemenge sollten Kristallkonglomerate im Sinne der physikalischen Chemiker darstellen, in welchen jedenfalls die vorwiegende Komponente plus Eutektikum vorhanden sein sollte; demnach müßten alle Gesteine

[1] Kristallisieren und Schmelzen, p. 67.

Porphyrstruktur zeigen, z. B. bei Gemengen von Augit und Labradorit, porphyrartige Gemenge von zuerst gebildetem Augit mit einer Grundmasse aus Eutektikum oder porphyrartige Gemenge aus zuerst gebildetem Labradorit mit eutektischer Grundmasse, je nachdem eben Labradorit oder Augit vorherrscht. Solche Bildungen sind natürlich nicht unmöglich und dürften sie in Wirklichkeit auch nicht fehlen. Aber im allgemeinen trifft dies nicht zu. Bei künstlichen Schmelzen trifft dies noch weniger zu, die eutektische Struktur ist bei diesen eine Seltenheit.

Nur wenige Gesteine zeigen Eutektstruktur; darunter sind bekannt die Pegmatite, Schriftgranit, welche die sogenannte Implikationstextur zeigen, doch können solche Gesteine, wie auch die Quarzporphyrgrundmasse nicht auf trockenem Wege dargestellt werden und kommen also hier, wo wir es nur mit trockenen Schmelzen zu tun haben, nicht in Betracht.

Bei künstlichen Schmelzen sind eutektische Mischungen, d. h. solche mit Eutektstruktur, auch sehr selten, während der Theorie nach immer einzelne Teile diese Eutektstruktur zeigen müßten. Auch bei Schlacken tritt nach v. Jüptner die Eutektstruktur nicht auf, auch die Zeichnungen Vogt's lassen diese vermissen. Dagegen erhielt ich in manchen Fällen beim Zusammenschmelzen von zwei Silikaten Differentiationssonderung, namentlich wenn die angewandten Mengen nahezu gleich waren, und sogar bei einzelnen eutektischen Mischungen kommt Trennung nach dem spezifischen Gewicht vor.

Der Grund, warum eutektische Struktur bei Silikaten nicht zu stande kommt, liegt einerseits in der verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeit, respektive dem so verschiedenen Kristallisationsvermögen und ist es wohl begreiflich, daß, wenn diese Faktoren stark differieren, die Eutektstruktur nicht zu stande kommt und nur, wo sie nahezu gleich sind, wie bei Olivin und Magnetit, wird sie zu erwarten sein. Allerdings könnte man bei Olivin und Augit auch eine solche erwarten, da das Kristallisationsvermögen nicht sehr verschieden ist. Andererseits dürfte besonders auch die Unterkühlung von Einfluß sein, in manchen Fällen kann auch die Bildung neuer Verbindungen störend einwirken.

Bei natürlichen Gesteinen kommt die Eutektstruktur vorwiegend zwischen den Komponenten Quarz-Orthoklas, bei Quarzporphyren, Mikropegmatiten vor, also bei Gesteinen, bei denen jedenfalls das Wasser oder die Mineralisatoren von großem Einfluß waren. Aus trockenen Schmelzen entsteht kein Quarz.

Was daher die Kombination Quarz-Orthoklas anbelangt, so stimme ich wohl mit Vogt überein, daß hier eine eutektähnliche Struktur vorliegt, nur kann ich mir nicht denken, daß solche aus trockenem Schmelzfluß entstehen kann ohne Wasser und Mineralisatoren, jedenfalls haben sich beide Komponenten gleichzeitig ausgeschieden.

Quarz und Orthoklas sind Verbindungen, deren Kristallisationsgeschwindigkeit nicht sehr verschieden ist.

Man müßte also zu dem Schlusse kommen, daß in den genannten Fällen auch für einen wasserhaltigen Schmelzfluß die Gesetze des Eutektikums gelten, was auch möglich ist, da hier H_2O wahrscheinlich keinen chemischen Einfluß hat, sondern nur auf die Viskosität und somit auf die Kristallisationsgeschwindigkeit wirkt.

Um die berechneten Zahlen bei anderen eutektischen Mischungen J. H. L. Vogt's zu kontrollieren, habe ich die langsame Erstarrung solcher Gemenge sowohl unter dem Mikroskop als auch bei langsamer Abkühlung in Tiegeln beobachtet und dabei selten, wie bei der Mischung Olivin-Magnetit an einigen Stellen Eutektstruktur beobachtet.

Man kann aber auch die eutektische Mischung, wie ich es bereits früher getan, durch die Schmelzpunktsbestimmungen als diejenige Konzentration zweier Komponenten bestimmen, die den niedrigsten Schmelzpunkt hat, und diese Methode ist jedenfalls unter den obwaltenden Verhältnissen die genaueste. Hiebei ergab sich bei den Mischungen Olivin-Augit die Mischung 30 Olivin und 70 Augit als diejenige, welche den geringsten Schmelzpunkt hat. Eine Berechnung läßt sich wegen der komplizierten Zusammensetzung des Augits und auch des Olivins nicht durchführen, ich bemerke aber, daß auch J. H. L. Vogt für Diopsid-Olivin dieses Verhältnis erhält, was auch vielleicht nur eine zufällige Übereinstimmung sein kann; jedenfalls zeigt diese Mischung (vergl. p. 584) keine

Eutektstruktur. Ebensowenig zeigt die Mischung Olivin-Anorthit, nach J. H. L. Vogt's Methode berechnet, Eutektstruktur.

Es findet eben fast überall die Erstarrung der Komponenten nacheinander statt oder auch abwechselnd.[1]

Aus den Beobachtungen unter dem Mikroskop geht auch hervor, daß die Abscheidung der Verbindungen nacheinander vor sich geht, daß aber auch Alternieren stattfinden kann und stellenweise auch gleichzeitige Ausscheidung, wobei aber eutektische Struktur nur sehr selten auftritt.

Vogt beschreibt übrigens selbst Fälle, in welchen abwechselnde Ausscheidung zweier Komponenten, z. B. Melilith, Magnetit, stattgefunden hat, und er begründet das mit Recht mit der Unterkühlung; solche Fälle hatte ich öfters Gelegenheit, zu beobachten,[2] und ich erklärte sie in ähnlicher Weise wie Vogt durch mehrfalls sich wiederholende Übersättigung.[3] Die Wiederholung der Ausscheidung scheint also bei Schlacken recht häufig, auch bei den künstlichen Schmelzen öfters vorzukommen. Vielfaches Befremden erregt das frühe Ausscheiden der Akzessorien: Erze, Apatit, Korund, Magnetit etc.

Die Tatsache, daß sich gewisse, in kleinen Mengen in dem vulkanischen Silikatmagma vorhandene Verbindungen, wie Spinell, Eisenglanz, Magnetit, Olivin, Bronzit, Korund, zuerst ausscheiden, kann mit deren großem Kristallisationsvermögen in Zusammenhang gebracht werden, es können aber auch andere Faktoren mitwirken und habe ich schon in meiner ersten Mitteilung auf die Dissoziation verwiesen.

J. H. L. Vogt[4] hat in seiner letzten Mitteilung, Ende 1904, darauf hingewiesen, daß die zuerst sich ausscheidenden Verbindungen stärker dissoziiert sind, wodurch die Löslichkeit des Aluminats z. B. bei der Spinell-Feldspat-Mischung etwas verringert wird. Dann würde die Löslichkeitserniedrigung des

---

[1] Silikatschmelzen, II.

[2] Silikatschmelzen, I, p. 237.

[3] Vogt weist auch darauf hin, daß auch der corsicanische Kugeldiorit auf diese Art entstehen kann.

[4] L. c., II, p. 154.

Aluminats sehr bedeutend sein und dann müßte dieses zuerst zu kristallisieren anfangen, auch wenn das Aluminat in geringen Mengen vorhanden ist. An anderer Stelle[1] bekämpft aber Vogt meine Ansicht, daß die Moleküle der im Magma vorhandenen Verbindungen dissoziiert seien, obgleich ich den Schluß zog, daß Spinell, Magnetit zum Teil dissoziiert sein müsse, was doch mit den von demselben Autor p. 154 ausgesprochenen Ansichten übereinstimmt.

Vogt sucht trotzdem die Tatsache, daß Olivin, Magnetit, Spinell, Apatit sich früher ausscheiden, mit dem Nernst'schen Löslichkeitsgesetz, d. h. mit der Löslichkeitserniedrigung bei gemeinschaftlichem Ion, zu erklären, aber hier bewegen wir uns wegen der Kompliziertheit des Gesteinsmagma auf hypothetischem Boden. Ich habe in dieser Hinsicht einige Versuche ausführen lassen, die aber noch nicht entscheidend sind; da aber im Magma zumeist Verbindungen vorkommen, die mit einer anderen ein gemeinschaftliches Ion haben, so könnte dies die Löslichkeitserniedrigung im allgemeinen erklären und dürfte das Nernst'sche Gesetz anwendbar sein, wie groß aber die Löslichkeitserniedrigung ist, muß erst festgestellt werden.

Vogt erklärt also einerseits die erste Abscheidung von Zirkon, Apatit etc. durch große Dissoziation, während er am Schlusse seines Werkes überhaupt die Dissoziation der Silikatschmelzen bestreitet. Es ist nicht recht einzusehen, warum nur jene Mineralien stark dissoziiert sein sollen, während andere, Augit, Feldspate nicht dissoziiert sein sollen. Daß Dissoziation vorhanden ist, halte ich im allgemeinen für sicher und das zeigen auch die chemischen Reaktionen, aber die näheren Details kennen wir nicht, der Dissoziationsgrad ist uns unbekannt.

Auch die auffallend frühzeitige Kristallisation des Apatits soll nach Vogt darauf beruhen, daß in den Eruptivmagmen immer mehr oder weniger Ca-Ion, von den Silikatverbindungen herrührend, vorhanden ist, und zwar wird das Ca-Ion aus den Silikaten meist das 10- bis 100fache der Menge des Ca-Ions des Phosphats ausmachen. Die Löslichkeitserniedrigung des

---

[1] L. c., II, p. 204.

Apatits muß nach ihm folglich sehr bedeutend sein; die Versuche bestätigen dies nicht.

Die bekannte Tatsache, daß die akzessorischen Bestandteile sich, wenn auch nur in kleinen Mengen vorhanden, zuerst ausscheiden, hängt meiner Ansicht nach teilweise allerdings damit zusammen, daß bei Mischungen dieser mit Augit, Plagioklas der eutektische Punkt in der Nähe des Schmelzpunktes liegt, und vielleicht ist auch teilweise die elektrolytische Dissoziation Ursache, wie Vogt meint; endlich ist wichtig ihr großes Kristallisationsvermögen.

Die Frage nach der Dissoziation der Schmelzen ist ohne Versuche nicht lösbar, wir können daher mit Sicherheit nicht sagen, ob saure Silikate mehr dissoziiert sind als basische, wie die Barus-Idding'schen Versuche andeuten. Es müßte eben der Dissoziationsgrad der einzelnen Silikate bestimmt werden.

Die Tatsache, daß geschmolzener Olivin, Bronzit, sich zumeist wieder als solche ausscheiden, während bei anderen Silikaten bei Umschmelzung sich oft andere Silikate bilden, würde eher darauf hinweisen, daß bei jenen Silikaten der Dissoziationsgrad geringer ist und daß sie fast nur aus Silikatmolekülen bestehen. Ich vermute, daß Alumosilikate im allgemeinen etwas stärker dissoziiert sind.

Für die Akzessorien dürfte, wie oben bemerkt, auch die große Kristallisationsgeschwindigkeit, respektive das große Kristallisationsvermögen in Betracht kommen. Bezüglich der Mischung Apatit-Labradorit liegt der eutektische Punkt bei der Mischung 83 : 17 ungefähr, der Apatit scheidet sich immer zuerst aus. Ob hier das Kristallisationsvermögen von Wichtigkeit ist, läßt sich allerdings nicht sicher sagen. Die Schmelzpunktserniedrigung ist aber auch keine sehr bedeutende.

Bei Korund-Augit-Mischungen ist der eutektische Punkt sehr nahe dem Schmelzpunkte des Augits. Korund hat auch sehr großes Kristallisationsvermögen, wie die Untersuchung auch rascher abgekühlter Tonerde zeigt. Auch Eisenglanz hat großes Kristallisationsvermögen, wie wir früher sahen.

Die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungsintervalle mit dem Kristallisationsmikroskop.

Sowohl die Methoden, die Zeittemperaturkurven beim Erstarren als auch beim Schmelzen zu bestimmen, führen zu weniger genauen Resultaten. Insbesondere sind bei den Erstarrungskurven größere Fehlerquellen, weil es nicht möglich ist, zu rühren. Aber auch durch Erwärmen lassen sich die Schmelzintervalle nicht immer gut bestimmen; für den unteren Punkt des Intervalls geht dies noch eher.

Bei den thermischen Methoden läßt sich also der Zeitpunkt, bei welchem die Erstarrung anfängt oder aufhört, schwer beobachten, ebenso läßt sich der Endpunkt des Schmelzens schwer beobachten und verläuft hier der Vorgang bei kristallisierten Silikaten auch anders, als die Theorie es verlangt. Am besten läßt sich daher die Beobachtung unter dem Mikroskop verwenden, weil dann sowohl die Erstarrungspunkte als auch die Schmelzpunkte sich beobachten lassen.

Wie früher berichtet, verhalten sich kristalline Gemenge von Silikaten wegen der geringen Löslichkeit nicht so wie Legierungen, sie geben zumeist keine Schmelzpunktserniedrigungen und dabei ist auch die Erwärmungsmethode bei diesen nicht anwendbar, denn als ersten Punkt erhält man immer den Schmelzpunkt der niedrigst schmelzbaren Komponente.

Um die Methoden, die wir oben betrachtet haben, anzuwenden, muß man die Gläser der Verbindungen zusammenschmelzen. Manche Verbindungen, auf welche es hier ankommt, z. B. Magnetit, haben aber so großes Kristallisationsvermögen, daß sie nicht ganz glasig zu erhalten sind, und man wird daher bei solchen große Schwierigkeiten haben, d. h. die Methode wird hier ganz ungenau, wie sich mir dies in manchen Fällen zeigte (vergl. Silikatschmelzen I, p. 212), der Schmelzpunktsvergleich hat dann weniger Wert.

Bei einfachen reinen Silikaten, aus chemischen Mischungen dargestellt, ist wegen der Unterkühlung der Erstarrungspunkt unter dem Schmelzpunkt gelegen, worauf auch A. Brun hingewiesen hat. Die Unterschiede zwischen den Schmelz-

punktsintervallen und den analogen Erstarrungspunktsintervallen betragen oft über 100°, daher ist auch die Erstarrungsmethode zur Berechnung der Molekulargewichte nicht geeignet, infolge der großen Unterkühlung.

Als zweites wichtiges Hindernis für die Erstarrungskurve ist aber der wirkliche Verlauf gegenüber dem theoretischen. Als unterster Erstarrungspunkt bei der Zeittemperaturkurve (Fig. 14) soll der Punkt angenommen werden, bei welchem sich die eutektische Mischung ausscheidet, und während deren Ausscheidung erhält man bei Legierungen eine horizontale Strecke, die Temperatur bleibt konstant oder aber die Temperatur erhöht sich etwas (Fig. 14). Dies tritt aber wenigstens in den meisten Fällen, soweit ich es beobachten konnte, nicht ein, es scheidet sich eben zumeist keine eutektische Mischung ab und daher ist der letzte Erstarrungspunkt nicht der theoretische Kristallisationsendpunkt. In dieser Hinsicht ist die Untersuchung eutektischer Mischungen wertvoll.

Man kann also den letzten Punkt der Erstarrung nicht als Kristallisationsendpunkt in dem Sinne, wie er bei Legierungen zutrifft, betrachten, denn die Verhältnisse der Silikatgemenge sind nicht dieselben wie bei Legierungen, die eutektische Mischung scheidet sich nicht beim Kristallisationsendpunkt ab, wie die Theorie dies verlangt. Daher ist es auch nicht gestattet, wie dies Vogt tut, aus der Temperatur der letzten Ausscheidung die Schmelzpunktserniedrigung und daraus das Molekulargewicht der gelösten Komponente zu berechnen. Bei Silikaten werden, wie eben zahlreiche Versuche zeigen, die Erstarrungspunktserniedrigungen zum Teile durch die Unterkühlung herbeigeführt.

Die Bestimmung der Erstarrungspunkte ist daher nicht identisch mit der Bestimmung der Schmelzpunktsdepression.

Unter dem Mikroskop läßt sich am besten beobachten, wie die Kristallisation verläuft. Aus den früher (Silikatschmelzen, I und II) mitgeteilten Versuchen und den neuerdings ausgeführten läßt sich behaupten, daß eine allmähliche Abscheidung in einem Intervall von oft 150° und darüber stattfindet. Auch bei Erstarrung einer Komponente ist eine Unterkühlung bis 50° zu beobachten. Es zeigt sich, daß die

Kristallisation nicht mit der Ausscheidung der eutektischen Mischung schließt.

Wie wir gerade bei der mikroskopischen Methode, die allein gestattet, dem Ausscheidungsvorgange unter steter Temperaturbeobachtung zu folgen, beobachten, findet die Ausscheidung meist nacheinander oder auch abwechselnd statt. J. H. L. Vogt hat übrigens selbst Fälle, in denen Magnetit und Olivin beispielsweise abwechselnd sich abscheiden, angeführt.[1]

Eine Ausscheidung bloß nach der eutektischen Regel ist zwar nicht ausgeschlossen, aber doch seltener, sie könnte bei Magnetit und Eisen-Olivin, deren Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen nicht sehr verschieden ist, am ehesten erfolgen und dort scheint sie auch manchmal wirklich einzutreten, vielleicht auch bei Melilith-Olivin.

Die Erstarrungsvorgänge unter dem Mikroskop.

Bei zwei Komponenten wird man den Punkt der ersten Erstarrung und den der letzten beobachten können, aber es spielt hier die Unterkühlung, die ja wieder von verschiedenen Faktoren abhängig ist, eine Rolle. Die Versuche ergaben, daß die Intervalle enorm groß sind und daß die Differenz zwischen Schmelzpunkt der Komponente und dem Endpunkte der Erstarrung eine sehr große ist. Vergleicht man diese Intervalle mit den Schmelzintervallen, so findet man sehr große Differenzen; letztere sind bedeutend geringer und ich habe daher lieber diese Punkte gewählt zum Vergleich von Mischungen von fortschreitender Konzentration.

Untersuchung einiger eutektischer Mischungen im Kristallisationsmikroskop.

Um zu sehen, wie berechnete eutektische Mischungen oder wirkliche, als solche beobachtete, bei der Erstarrung sich verhalten, wurden sie unter dem Mikroskop untersucht, insbesondere um gleichzeitige Abscheidung und Eutektstruktur zu

[1] Silikatschmelzlösungen, II, p. 511.

konstatieren. Gewählt wurden Augit-Olivin, Fayalit-Magnetit, Olivin-Magnetit, Anorthit-Olivin. Die Berechnung nach der Methode Vogt's unter Anwendung der van 't Hoff'schen Formel ergibt für Olivin-Magnetit das Verhältnis 80 : 20, für Fayalit-Magnetit 75 : 25; diese von J. H. L. Vogt gefundenen Mischungen wurden auch angewandt. Bei Augit-Olivin erhielt B. Vukits das eutektische Verhältnis 70 : 30; dieses hat den niedrigsten Erstarrungspunkt.

Mischung von 66 Magnetit, 12 Olivin, 22 Albit.

Diese Mischung war gewählt worden, weil Herr H. H. Reiter bei derselben an einigen Stellen Anklänge an Eutektstruktur erhalten hatte, wobei sich der Albit, der nur als Lösungsmittel der beiden übrigen erscheint, nicht abgeschieden hatte. Das Verhältnis des Magnetits zum Olivin war zwar nicht das eutektische, sondern mit Überschuß von Magnetit.

Die zu Glas geschmolzene Mischung war bis 1315° erhitzt worden. Die erste Abscheidung erfolgte bei 1205°; es sind lange Nadeln, die aber nicht aus Olivin bestehen, sondern, wie die spätere Untersuchung ergab, aus Magnetit, welche aneinandergereiht sind. Bei 1180° erfolgt die Hauptausscheidung des Magnetits, und zwar erfolgt sie plötzlich. 20° tiefer bilden sich lange Olivine, daneben weitere Magnetitbildung und die dauert bis 1140° an.

In Hohlräumen bildeten sich bei 1200° vereinzelte Kriställchen, die nach Erstarrung als Eisenglanz erkannt wurden. Bei 1110° scheiden sich noch Olivine aus, während von 1100° seltene winzige Albitnädelchen bilden. Bei 1080° ist alles starr.

Die Ausscheidungsfolge ist: Magnetit, Magnetit-Olivin (Eisenglanz), Olivin, Albit.

Eutektische Mischung von Augit-Olivin.

Nach den Schmelzpunktbestimmungen von B. Vukits mit Augit von den Monti rossi und Olivin von Ceylon[1] besitzt die dem Verhältnisse 70 Augit 30 Olivin entsprechende Mischung den tiefsten Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt der glasigen

[1] Siehe dessen Analyse, Sitzungsber. 1904, Juliheft, p. 501.

Mischung ist 1160 bis 1175°. Bei dem Versuche war die Mischung bis 1300° erhitzt worden. Bis 1150° war keine Ausscheidung bemerkbar, bei dieser Temperatur scheiden sich einzelne Magnetitkörnchen ab, die offenbar aus den beiden Mineralien durch doppelte Umsetzung sich gebildet hatten. Erst bei 1150° bilden sich olivinähnliche Skelette, die namentlich bei 1120° sich häufen.

Bei 1095° erscheinen in großer Menge winzige Augitkriställchen und -nädelchen. Es läßt sich aber hiebei nicht mehr konstatieren, ob nicht daneben sich Olivine gleichzeitig ausscheiden, so daß wenigstens einzelne Olivine gleichzeitig mit Augit sich abscheiden. Bis 1060° hält die Bildung von Augit an, insbesondere bei 1080° tritt massenhafte Ausscheidung von Augitnadeln ein.

Demnach würde das Erstarrungsintervall zirka 80° betragen und die Reihenfolge wäre: Magnetit, Olivin, viel Augit mit wenig Olivin, Augit. Eine eutektische Struktur konnte nicht beobachtet werden.

Mischung von 75 Fayalit und 25 Magnetit.

Nach Vogt wäre dies die eutektische Mischung und es hat diese nach Beobachtungen des Herrn H. H. Reiter auch ungefähr den niedrigsten Schmelzpunkt, es dürfte also diese Mischung der eutektischen sehr nahe stehen. Das Schmelzintervall ist 1140 bis 1170°. Die erste Abscheidung, und zwar von Magnetit, erfolgt bei 1140°; bei 1120° erfolgt massenhafte Abscheidung von Magnetit mit etwas Fayalit. Bei 1100° scheidet sich letzterer aus, bei 1080° beobachtet man neben diesem noch Ausscheidung von Magnetit, bei 1070° scheiden sich noch einzelne größere Fayalite aus.

Die Reihenfolge wäre demnach: Magnetit, Magnetit mit etwas Fayalit, Fayalit, Fayalit mit Magnetit, Fayalit. Das Erstarrungsintervall dauert von 1140 bis 1070°. Eutektstruktur fehlt. Das Erstarrungsintervall beträgt 80°.

Eutektische Mischung von Olivin und Magnetit, 80:20.

Nach Vogt ist die Mischung 80 Olivin 20 Magnetit die mit dem niedrigsten Schmelzpunkte, nach einer Berechnung.

Dies ist auch, wie Versuche von H. H. Reiter zeigen, diejenige Mischung, welche den tiefsten Schmelzpunkt hat, wir können sie also als die eutektische Mischung betrachten. Zur Anwendung gelangte edler Olivin angeblich von Ceylon, analysiert von M. Vučnik.[1]

Als Schmelzpunkt des zu einem Glas zusammengeschmolzenen Mineralgemenges, respektive der chemischen Mischung entsprechend dem obigen Verhältnis ergab sich zirka 1190°, Maximaltemperatur 1320°.

Bis 1180° hatte sich nichts gebildet.

Bei dieser bilden sich Magnetitpünktchen. Bei 1170° scheidet sich sehr viel Magnetit aus, an einigen Stellen der Schmelze aber auch Olivin in kurzen Säulen.

Bei 1165° scheidet sich massenhaft Olivin aus. Trotzdem die Temperaturunterschiede so gering sind, waren die Perioden der Magnetit- und die der Olivinausscheidung sehr deutlich voneinander verschieden.

Bei 1160° waren deutlich neben der Ausscheidung aus Olivin auch solche aus Magnetit wahrzunehmen und 10° tiefer sah man an Stellen, wo früher kleine Olivine gefunden und gezeichnet worden waren, größere, es hat also Wachstum stattgefunden. Bei 1140° beobachtet man auch einzelne Olivinneubildungen, dann aber bis 1120° ungefähr wiederholte Magnetitpünktchenausscheidung zwischen den nun fast das ganze Gesichtsfeld ausfüllenden Olivinen; ein kleiner Teil zwischen den Kriställchen ist wohl noch als glasig zu betrachten. Bei 1110° tritt jedenfalls vollkommene Verfestigung ein.

Die Kristallisationsvorgänge spielen sich hier in verhältnismäßig kleinem Intervall von zirka 50°, das sich aber eigentlich auf 40° reduziert; keinesfalls hat man aber bei dieser eutektischen Mischung einen einheitlichen Schmelz-, respektive Erstarrungspunkt und die Abscheidung ergibt zwei deutlich getrennte Perioden der massenhaften Kristallabscheidung:

1. viel Magnetit mit wenig Olivin,
2. viel Olivin mit wenig Magnetit.

[1] Silikatschmelzen, II, p. 501.

Vor- und nachher erfolgt noch Ausscheidung von Magnetit und Olivin, die Reihenfolge wäre demnach:

Magnetit allein,
Magnetit mit wenig Olivin,
Olivin mit wenig Magnetit,
Olivin,
Magnetit.

Der Verlauf der Erstarrung ist also der, daß das Intervall, in welchem sich die beiden Mineralien absetzen, ein kleines ist und insofern eine Annäherung an eutektische Mischung stattfindet, doch ist deutlich trotz der geringen Verschiedenheit nicht gleichzeitiges, sondern abwechselndes Absetzen der beiden Komponenten zu beobachten. Es tritt also nun teilweise das ein, was bei eutektischer Mischung vorausgesetzt wird, wobei gar keine Eutektstruktur sich bildet.

Mischung von 2 Anorthit und 1 Olivin.

Hier wurde eine chemische Mischung von der Zusammensetzung $2(CaAl_2Si_2O_8)+Mg_2SiO_4$ angewendet, welche nach einer Berechnung von M. Vučnik bei Anwendung der Berechnungsmethode von Vogt die eutektische wäre, und in der Tat schmilzt sie leicht bei zirka 1250° und wird schnell dünnflüssig. Bei der Abkühlung bildete sich bis 1230° nichts. Hier erschienen vereinzelte Olivinnadeln mit einer domatischen Begrenzung, oft sind es Skelette, welche an den Enden das Doma oder eine Andeutung desselben zeigen. Bei 1200° starke Bildung von Olivinnadeln und rechtwinkligen Skeletten. Erst bei 1180° erscheinen die Plagioklasnadeln, gleichzeitig kommt noch Olivin, die Abscheidung bei 1175° von Plagioklas ist reichlich.

Bei 1165 bis 1150° scheiden sich massenhaft Plagioklas ab und vielleicht vereinzelte Olivine, was aber nicht sicher konstatiert werden konnte. Bei 1135° ist alles fest.

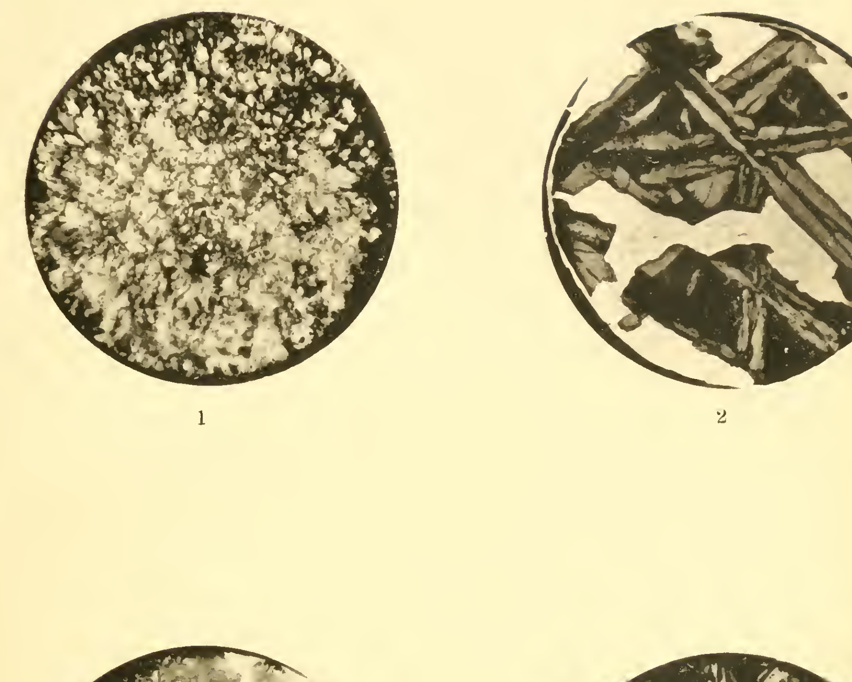
Das Abscheidungsintervall beträgt also zirka 90° trotz der eutektischen Mischung. Hiebei ist zu bemerken, daß die Abkühlung sehr langsam vor sich ging und von 1230 bis 1140° 1 Stunde 20 Minuten betrug, davon zwischen 1200 bis 1150° 1 Stunde.

Die Reihenfolge der Abscheidungen war: Olivin, Plagioklas mit Olivin, Plagioklas, Plagioklas mit Olivin.

Bei den eutektischen Mischungen wurde auch der Versuch gemacht, die Erstarrungsvorgänge photographisch zu reproduzieren; bisher sind es aber technische, wie ich hoffe, leicht überwindbare Hindernisse gewesen, welche es verhinderten, reine Bilder zu erhalten. Die Versuche sollen aber demnächst fortgesetzt werden.

Tafelerklärung.

1. Olivinschmelze nach 5 Minuten langer Erstarrung.
2. Bronzitschmelze nach 4 Minuten langer Erstarrung.
3. Augit von den Monti rossi, geschmolzen und während 5 Minuten abgekühlt.
4. Labradorit von Kiew, geschmolzen und während 5 Minuten abgekühlt.



1 2



3 4

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien